

**Flexible mikroelektromechanische Implantate
für den chronischen Einsatz:
Verkapselungskonzepte und Testverfahren
für die Materialcharakterisierung**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Wolfgang Betz

aus

Crailsheim

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Holger Vogt
 2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wilfried Mokwa
- Tag der mündlichen Prüfung: 19.10.2011

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung „Technologie Forschung & Entwicklung“ (TFE) am Fraunhofer-Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme (IMS) in Duisburg.

Danken möchte ich hier allen, die mich in dieser Zeit unterstützt haben und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. Anton Grabmaier danke ich für die Möglichkeit zur Promotion am Fraunhofer-Institut.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Vogt danke ich herzlich - er hatte stets ein offenes Ohr für mich. Weiterhin danken möchte ich Prof. Dr. Wilfried Mokwa für die Übernahme des Korreferats.

Besonderen Dank an meinen ehemaligen Vorgesetzten Prof. Dr. Hoc Khiem Trieu, der während seiner Zeit am Fraunhofer IMS meine Promotion begleitet hat und mir ein wertvoller Gesprächspartner war.

Ein großes Dankeschön an alle Kollegen der Drucksensorikgruppe und der Abteilung TFE. Sie haben mich immer unterstützt und mir ein angenehmes Arbeitsumfeld bereitet.

Vielen Dank an meine Freunde Stephan Selle, Sahra Steffens und Andreas Süss, die mir während der ganzen Zeit eine große Hilfe waren.

Besonderen Dank auch an meine Eltern, die mir immer den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hypothese für die erfolgreiche Verkapselung von Mikroimplantaten	4
3	Anforderungen an Materialien für die Verkapselung von mikroelektromechanischen Implantaten.....	6
3.1	Biokompatibilität	6
3.1.1	Fremdkörperreaktionen.....	7
3.1.2	Verkalkung von Biomaterialien	9
3.2	Biostabilität	10
3.2.1	Korrosion von Metallen.....	11
3.2.2	Biostabilität von Keramik.....	12
3.2.3	Biostabilität von Polymeren	13
3.3	Sterilisierbarkeit.....	14
4	Verkapselung von mikroelektromechanischen Implantaten	16
4.1	Der Aufbau des Herzschrittmachers	16
4.2	Aufbau von mikroelektromechanischen Implantaten.....	17
4.3	Materialien und deren Anwendung für die Verkapselung von Mikroimplantaten.....	19
4.3.1	Metalle.....	19
4.3.2	Keramiken, Gläser, Silizium und Diamant	20
4.3.3	Polymere	23
4.4	Testverfahren für die Charakterisierung von Verkapselungsmaterialien ...	25
4.4.1	Für Medizinprodukte normierte Testverfahren	25
4.4.2	Metalle.....	28
4.4.3	Keramiken und Polymere	28
4.4.4	Testchips für die Bewertung der Verkapselung.....	31
4.4.5	Beschleunigte Testverfahren.....	31
5	Neue Verkapselungskonzepte für aktive Mikroimplantate	35
5.1	Implantatdesign	35
5.2	Verkapselungskonzept für Mikroimplantate	36
5.2.1	Materialien für die erste Verkapselungslage	37
5.2.2	Materialien für die zweite Verkapselungslage	39

5.2.3	Flexibilität der zweilagigen Verkapselung	41
5.2.4	Verkapselungskonzept für ein Drucksensorimplantat	43
5.2.5	Auswirkung der ersten Verkapselungslage auf die Drucksensormembran	44
6	Testverfahren für die Charakterisierung von Verkapselungsmaterialien	47
6.1	Test auf Biostabilität	47
6.1.1	Lagerung im Elektrolyten	48
6.1.2	Lagerung im Autoklaven	49
6.2	Pinholetest mit Leckstrommessung	52
6.2.1	Leckstrommessung	54
6.2.2	Pinholetest	54
6.3	Adhäsionstest	57
6.3.1	Die Adhäsion von Silikon	57
6.3.2	Versagensmechanismen der Silikonverkapselung	60
6.3.3	Verschiedene Adhäsionstests	61
6.3.4	Aufbau des Zugtests	62
6.4	Verkapselungstestchip	63
6.4.1	Aufbau des Verkapselungstestchips	63
6.4.2	Versuchsaufbau	66
7	Ergebnisse der Testverfahren	68
7.1	Untersuchte Materialien	68
7.2	Test auf Biostabilität im Autoklaven	69
7.2.1	Aluminium und Silikon	70
7.2.2	Siliziumoxid-Siliziumnitrid-Schichtstapel	72
7.2.3	Siliziumoxid	73
7.2.4	Siliziumnitrid	74
7.2.5	Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2	76
7.2.6	Tantalpentoxid	77
7.2.7	Zusammenfassung	78
7.3	Pinholetest mit Leckstrommessung	79
7.3.1	Silikon	80
7.3.2	Siliziumoxid-Siliziumnitrid-Schichtstapel	80
7.3.3	Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2	85

7.3.4	Tantalpentoxid	87
7.3.5	Zusammenfassung.....	89
7.4	Adhäsionstests	90
7.4.1	Siliziumoxid	92
7.4.2	Siliziumnitrid.....	93
7.4.3	Aluminiumoxid – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Nanolaminat.....	94
7.4.4	Tantalpentoxid	95
7.4.5	Polyimid	96
7.4.6	Gold.....	98
7.4.7	Hydrolysestabilität der Silikon-Klebeverbindung	100
7.4.8	Zusammenfassung.....	102
7.5	Verkapselungstestchips.....	103
7.5.1	Siliziumoxid und Siliziumnitrid	104
7.5.2	Silikon	107
7.5.3	Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2	108
7.5.4	Tantalpentoxid	109
7.5.5	Zusammenfassung.....	111
7.6	Zusammenfassung und Überprüfung der Hypothese für eine erfolgreiche Verkapselung von Mikroimplantaten.....	111
8	Anwendung des Verkapselungskonzepts am Beispiel eines Drucksensors	115
8.1	Verkapselung und Aufbau des Drucksensors	115
8.2	Beschleunigte Alterung der Drucksensoren.....	116
8.2.1	Drucksensoren mit und ohne zusätzlicher ALD-Passivierung	116
8.2.2	Alterung und Charakterisierung der Sensoren.....	119
8.2.3	Ergebnisse der Alterung bei 120 °C	120
8.2.4	Ergebnisse der Alterung bei 150 °C	122
8.3	FEM-Simulation der Druckdose	125
8.4	Wirksamkeit der ALD-Beschichtung.....	128
9	Zusammenfassung	130
10	Referenzen	132

1 Einleitung

Gegenstände, die dauerhaft oder für einen längeren Zeitraum in den menschlichen Körper eingebracht werden, bezeichnet man als Implantate. Generell lässt sich dabei zwischen medizinischen, funktionellen und plastischen Implantaten unterscheiden.

Der Einsatz von medizinischen Implantaten trägt dazu bei, die Lebensqualität von vielen Menschen erheblich zu verbessern. So ermöglichen künstliche Gelenke, dass Patienten wieder gehen können und Cochleaimplantate erlauben Gehörgeschädigten wieder mit ihren Mitmenschen zu kommunizieren. Wie das Beispiel zeigt, ist das Spektrum an medizinischen Implantaten sehr breit und umfasst unter anderem die Reparatur von Knochen, künstliche Gelenke, Zahnimplantate, Stents, Medikamentendepots und Herzschrittmacher.

Die vorliegende Dissertation wird sich dabei auf neuartige Konzepte und Materialien für die Verkapselung von elektrisch aktiven medizinischen bzw. funktionellen Implantaten wie Herzschrittmacher, Cochleaimplantaten, Hirnstimulatoren, RFID Chips (funktionelles Implantat) und Drucksensoren konzentrieren. Wenn man sich die Verkapselung der gerade genannten Implantate ansieht, stellt man fest, dass sich die Elektronik entweder in einem hermetischen Titangehäuse (Abbildung 1) oder in einer massiven Keramik kapsel (Abbildung 2) befindet. Diese beiden Arten der Verkapselung haben sich als zuverlässig erwiesen, sind bewährt und werden von allen auf dem Markt befindlichen elektrisch aktiven Implantaten verwendet. Allerdings hat die Verkapselung mit einem Titan- oder Keramikgehäuse einen großen Nachteil: Sie ist starr und voluminös und kann mit der fortschreitenden Miniaturisierung von Halbleitern und Sensoren nicht Schritt halten.



Abbildung 1 In Titan gehäuste, elektrisch aktive medizinische Implantate: a) Cochlea-implantat [1], b) Herzschrittmacher [2], c) Hirnstimulator [3].

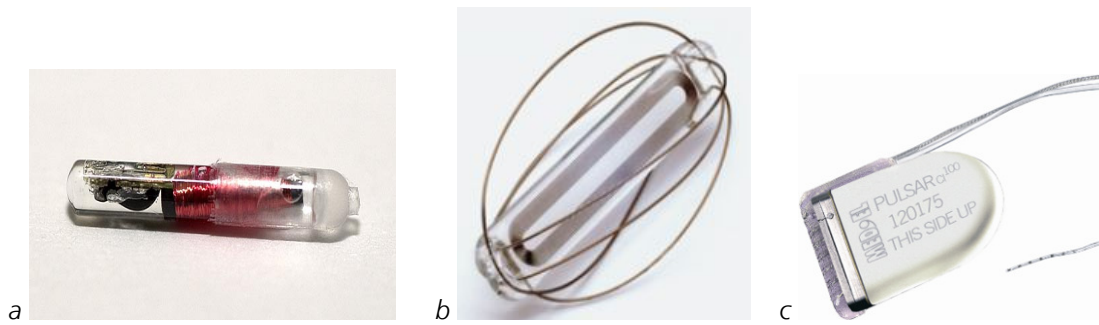


Abbildung 2 Mit Glas bzw. Keramik verkapselte, elektrisch aktive medizinische bzw. funktionelle Implantate: a) RFID Chip [6], b) Drucksensor für die Behandlung von Aneurysmen [7], c) Cochleaimplantat mit Al_2O_3 Gehäuse [1].

Daher werden für Implantate neue Verkapselungskonzepte benötigt, um die Größenvorteile von ASICs und MEMS-Sensoren auszuschöpfen. Das bietet die Möglichkeit die Verkapselung flexibler zu gestalten, damit sich diese besser an die Anatomie des Körpers anpassen kann. Implantate, die diesen Ansatz verfolgen, sind in Abbildung 3 zu sehen. Die elektronischen Komponenten werden hier nicht von einem starren Gehäuse umschlossen, sondern auf einer flexiblen Polyimidfolie aufgebaut und dann mit einer Silikonschicht verkapselt. Dieser Aufbau ist für die Funktionalität der beiden Implantate entscheidend. Denn nur durch die flexible Verkapselung ist es möglich, das Retinaimplantat so im Augapfel zu platzieren, dass sich der Empfänger hinter der Linse befindet und die Elektroden die Ganglienzellen oberhalb des blinden Flecks stimulieren (Kapitel 4.2) [4]. Der Augeninnendrucksensor wird für die Implantationsprozedur gefaltet und kann so mit einem etablierten chirurgischen Verfahren eingesetzt werden [5].

Der Einsatz einer flexiblen Verkapselung bietet somit viele Vorteile, wird aber bisher noch für keines der am Markt befindlichen Implantate eingesetzt, da ihre Biostabilität noch nicht hinreichend untersucht ist und ihr grundlegend neuer Aufbau eine sehr

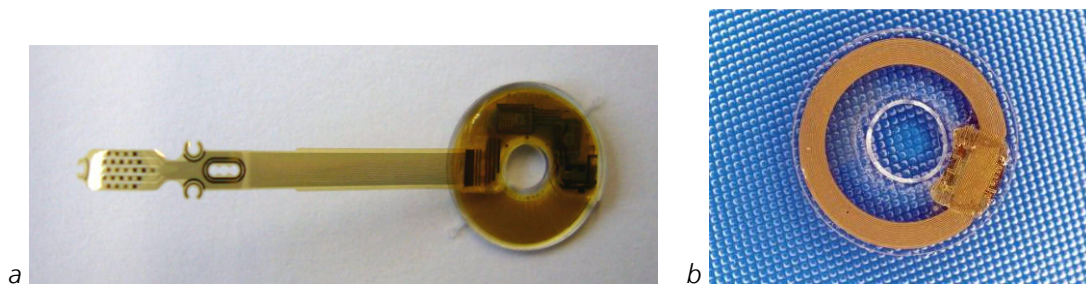


Abbildung 3 Flexible Implantate mit Silikon Verkapselung: a) Retinaimplantat, b) Augeninnendrucksensor.

umfangreiche und teure Qualifizierung erfordert.

Im Folgenden wird eine Hypothese für die erfolgreiche Verkapselung von Implantaten präsentiert (Kapitel 2) und ein darauf basierendes neues Konzept für die Verkapselung von flexiblen Implantaten vorgestellt (Kapitel 5). Die Hypothese wird mit mehreren Materialien anhand verschiedener Testverfahren verifiziert (Kapitel 6, 7). Abschließend wird das neue Verkapselungskonzept exemplarisch an einem Drucksensor umgesetzt und geprüft (Kapitel 8).

2 Hypothese für die erfolgreiche Verkapselung von Mikroimplantaten

Die Beispiele aus der Literatur (Kapitel 4.3) zeigen, dass eine hermetische Verkapselung erfolgreich ist und dass bei einer nicht hermetischen Verkapselung aus Polymeren die Adhäsion entscheidend ist. Daraus lässt sich folgende Hypothese ableiten:

Für eine erfolgreiche Verkapselung müssen Verkapselungsmaterialien mindestens folgende Anforderungen erfüllen:

1) Sie müssen biokompatibel und biostabil sowie wasserdampfundurchlässig (hermetisch) sein.

oder

2) Sie müssen biokompatibel und biostabil sein sowie eine hydrolysestabile Verbindung zu dem darunter liegenden wasserdampfundurchlässigen Material aufweisen.

Die Forderung 1 entspricht dabei dem Stand der Technik, wie er bei Herzschrittmachern und Cochleaimplantaten mit Titan- und Keramikgehäusen zum Einsatz kommt. Die notwendige Biokompatibilität und Biostabilität des Materials ergibt sich direkt aus den Anwendungsbedingungen (Kapitel 3). Die Wasserdampfundurchlässigkeit verhindert die Kondensation von Feuchte in eventuellen Hohlräumen und Fehlstellen des Implantats. Dies ist wichtig, da dies ansonsten die Voraussetzung für die mögliche Korrosion des Implantats schaffen würde. Weiterhin würde die Aufnahme von Feuchte ein Quellen der eingesetzten Materialien verursachen und somit zu mechanischen Spannungen im Implantat führen.

Forderung 2 der Hypothese verteilt die Anforderungen auf zwei Materialien und erweitert so die Bandbreite an möglichen Verkapselungsmaterialien sowie die damit verbunden Gestaltungsmöglichkeiten. Das mit dem Körper in Kontakt stehende Material muss nun nicht mehr wasserdampfundurchlässig sein, welches den Einsatz von Polymeren wie Silikon, Polyimid, Polyurethan und Parylene ermöglicht. Im Gegensatz zu Metallen und Keramiken sind diese mechanisch sehr viel flexibler und erlauben so eine bessere Anpassung des Implantats an den menschlichen Körper. Die Verbindung der Polymere zu dem darunter liegenden Material muss hydrolysestabil

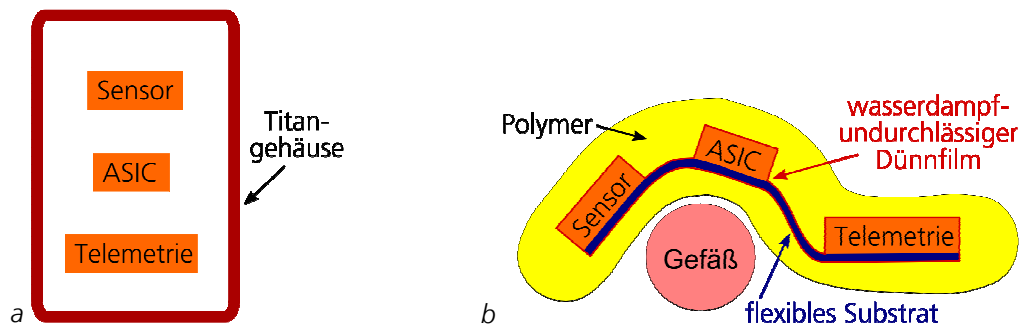


Abbildung 4 a) Implantat, das gemäß dem Stand der Technik mit einem voluminösen Titan-gehäuse verkapselt ist. b) Neue zweilagige Verkapselung, die aufgrund ihrer Flexibilität eine Anpassung des Implantats an den Körper erlaubt.

sein, um eine Delaminierung und die damit verbundene Kondensation von Feuchte zu verhindern. Das mit dem Polymer verbundene Material darf daher auch aus einem Metall wie Aluminium bestehen, das zwar wasserdampfundurchlässig, aber nicht biostabil ist. Die vor mechanischen Einflüssen schützende Wirkung des Polymers erlaubt es, die typischerweise aus Metall oder Keramik bestehende wasserdampfundurchlässige Schicht sehr dünn und die Verkapselung damit flexibel zu halten.

Forderung 2 der Hypothese ermöglicht es daher, sich von der voluminösen Verkapselung mit Titan- oder Keramikgehäusen zu lösen und eine neue flexible Verkapselung, bestehend aus einem wasserdampfundurchlässigen Keramik- oder Metaldünnschicht und einem hydrolysestabil angebundenem Polymer, zu verwenden (Abbildung 4 u. Kapitel 4).

Besonders vorteilhaft erscheint zudem die Möglichkeit, die Forderung 2 um die Forderung 1 zu erweitern und somit ein hermetisches Material zu verwenden, welches zusätzlich biokompatibel und biostabil ist. Damit ergibt sich eine *zweilagige Verkapselung*, die auch bei einem Versagen der äußeren Schicht das Implantat noch schützt.

Die Überprüfung der Hypothese erfolgt anhand von Verkapselungstestverfahren (Kapitel 6 und 7).

3 Anforderungen an Materialien für die Verkapselung von mikroelektromechanischen Implantaten

Die Anforderungen, die an Verkapselungsmaterialien gestellt werden, sind sehr vielfältig und umfassen die Biostabilität, die Biokompatibilität und die Sterilisierbarkeit. Zusätzlich müssen die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Materials berücksichtigt werden, um die Funktionalität des Implantats gewährleisten zu können. Dies wird anhand der Materialauswahl für die Verkapselung eines implantierbaren mikroelektromechanischen Drucksensors verdeutlicht.

Die Europäische Gesellschaft für Biomaterialien (ESB) hat zur Vereinheitlichung gebräuchliche Begriffe zum Thema Biomaterialien definiert, hier ein Auszug [8]:

<i>Biomaterial</i>	A non-viable material, used in a medical device, intended to interact with biological systems.
<i>Biocompatibility</i>	The ability of a material to perform with an appropriate host response in a specific application.
<i>Biostability</i>	The capacity of a material to resist changes in structure, decomposition or disruption in a biological environment.
<i>Implant</i>	Any medical device made from one or more materials that is intentionally placed within the body, either totally or partially buried beneath an epithelial surface.

3.1 Biokompatibilität

Biokompatibilität beschreibt die Verträglichkeit zwischen einem technischen und biologischen System und lässt sich weiter in die Strukturkompatibilität und die Oberflächenkompatibilität unterteilen [9]:

Strukturkompatibilität

Anpassung der Implantatsstruktur an das mechanische Verhalten des Empfängerorgans. Damit ist sowohl die Formgebung (Design) als auch die „innere Struktur“ (z. B. die Ausrichtung von Fasern in anisotropen Werkstoffen) gemeint. Man strebt Struktur-Mimikry an.

Oberflächenkompatibilität

Anpassung der chemischen, physikalischen, biologischen und morphologischen Oberflächeneigenschaften des Implantates an das Empfängerorgan, mit dem Ziel einer klinisch erwünschten Wechselwirkung.

Metalle	Titan, Titanlegierungen, Kobaltlegierungen, Edelstahl, Tantal, Platin, Platin-Iridium
Keramiken	Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Hydroxylapatit, Bioglas
Polymere	Polyethylen (PE), Polyurethan (PU), Silikon (PDMS), Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polysulfon (PSU), Polyamid (PA), Polycarbonat (PC), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET)

Tabelle 1 Gebräuchliche biokompatible Materialien [10–12].

Unter der Berücksichtigung der Einsatzdauer eines Biomaterials spricht man zudem von dynamischer Biokompatibilität, da ein zu Beginn biokompatibles Implantat diese Eigenschaft mit fortschreitender Einsatzdauer durchaus verlieren kann. Die Biokompatibilität eines Implantats hängt somit maßgeblich von der Verkapselung ab, da diese direkt die Oberflächenkompatibilität beeinflusst.

Eine Auswahl an biokompatiblen Materialien zeigt Tabelle 1. Die Verwendung dieser Materialien, garantiert aber per se noch keine Biokompatibilität, da diese stark von deren Herstellungsprozess und den jeweiligen Einsatzbedingungen abhängen kann.

Für den Test auf Biokompatibilität mit Zell- und Gewebekulturen gibt es genormte Verfahren [13]. Sie dienen dazu, um in vitro erste Tests durchzuführen und zu zeigen, ob das untersuchte Material geeignet sein könnte oder nicht. Nach erfolgreichem In-vitro-Test wird mit Hilfe von In-vivo-Tests die Eignung des Materials an Tieren untersucht. Sind auch diese Tests erfolgreich, besteht die Möglichkeit, dass klinische Studien an Menschen durchgeführt werden können. Erst mit Hilfe dieser Studien kann festgestellt werden, ob das untersuchte Material oder Implantat wirklich die geforderte Biokompatibilität erfüllt. Die durchzuführenden Untersuchungen für Humanimplantate sind somit sehr vielschichtig und mit einem beträchtlichen Aufwand verbunden.

3.1.1 Fremdkörperreaktionen

Bei der Implantation eines Gegenstandes kann zwischen den folgenden Reaktionen des Körpers unterschieden werden: Verletzung, Blut-Material-Reaktion, Bildung einer provisorischen Matrix, akute Entzündung, chronische Entzündung, Granulation, Fremdkörperreaktion und Einkapselung [10].

Blut-Material-Reaktion

Der Körper versucht auftretende Blutungen durch die Blutgerinnung zu stoppen, dabei spielen die Blutplättchen (Thrombozyten) und Gerinnungsfaktoren (hauptsächlich Proteine) die größte Rolle. Besonders wichtig ist die Blut-Material-Reaktion für Implantate, die in direktem Kontakt mit Blut sind, wie z.B. Stents, Gefäßprothesen, Herzklappenprothesen und Sensoren in Arterien. Hier versucht man, durch Oberflächenmodifikation der Implantate, die Bildung von Thromben zu verhindern. Dabei werden Hydrogele wie Polyethylenglykol (PEG), Fluorgruppen und kovalent gebundenes Heparin eingesetzt [10].

Bildung einer provisorischen Matrix

Die provisorische Matrix besteht aus Fibrin, welches ein Produkt der Blutgerinnung ist. Es wird auch als „weißer Thrombus“ bezeichnet und bildet einen weichen Verschluss der Wunde.

Akute Entzündung

Die Entzündungsreaktion wird durch Fresszellen (Phagozyten) eingeleitet, um Mikroorganismen und Fremdkörper zu zerstören. Es sammeln sich Plasmaproteine an und es kommt zu einer Schwellung. Die Arbeit der Fresszellen wird durch die Markierung der Fremdkörper mit Proteinen, wie Immunglobulin G (IgG) unterstützt.

Chronische Entzündung

Die chronische Entzündung ist durch das Auftreten von mononukleären Zellen, wie Lymphozyten und Plasmazellen gekennzeichnet. Die Entzündung ist normalerweise auf die engere Umgebung des Implantats begrenzt und die Dauer beträgt zwischen zwei und drei Wochen.

Granulation

Die Granulation startet innerhalb eines Tages nach Implantation und leitet den Wundheilungsprozess ein. Das Granulationsgewebe wird aus Fibroblasten und neu entstehenden Blutgefäßen gebildet. Es kann schon ab drei bis fünf Tagen nach der Implantation sichtbar sein. Bei Oberflächenwunden ist es das rosa erscheinende Gewebe.

Fremdkörperreaktion

Die Fremdkörperreaktion zeichnet sich durch das Vorhandensein von Granulationsgewebe, Makrophagen und Fremdkörperriesenzellen aus. Bei Implantaten

Gewebereaktion	Material
vital	Neodym, Platin, Tantal, Titan, Zirkon
abgekapselt	Aluminium, Eisen, Edelstahl (316L, 304L), Gold, Molybdän, Kobaltlegierung, Silber
toxisch	Kobalt, Kupfer, Nickel, Vanadium

Tabelle 2 Gewebereaktionen auf die Implantation verschiedener Metalle [11].

mit großem Oberflächen-Volumen-Verhältnis ist der Anteil an Makrophagen und Riesenzellen besonders hoch.

Einkapselung

Die Einkapselung des Implantats durch Bindegewebe mit hohem Kollagenanteil bildet den Abschluss der Wundheilung. Die Biomaterialien lassen sich dabei anhand der Art der Einkapselung unterscheiden [11]:

Vitale Reaktion

Bildung von lockerem, vaskularisiertem Bindegewebe oder von Epithalgewebe,

Einkapselung

Bildung eines vitalen, dichten, nicht-vaskularisierten Bindegewebes,

Toxische Reaktion

Schwere Entzündungsreaktion und Absterben von Zellen.

Tabelle 2 zeigt eine Zuordnung von unterschiedlichen Metallen zu den vorher aufgeführten Arten der Einkapselung. Entscheidend für eine vitale Einkapselung ist, dass die Korrosionsprodukte eine Löslichkeit weit unterhalb der Toxizitätsgrenze besitzen. Die Löslichkeit von oxidiertem Titan (TiO_2) beträgt beispielsweise nur 250 nmol/l, während oxidiertes Vanadium (V_2O_5) eine Löslichkeit von ca. 8 mmol/l aufweist [11].

3.1.2 Verkalkung von Biomaterialien

Die Verkalkung von Implantaten ist ein großes Problem, da es deren Funktion zum Teil erheblich einschränkt oder außer Kraft setzt (Tabelle 3). Dies betrifft unter anderem Herzklappenprothesen vom Schwein, aber auch aus Polyurethan sowie künstlichen und natürlichen Gefäßersatz und Softkontaktlinsen. Die Ablagerung von Kalk (Apatit) erfolgt bei vorhandenen Keimzellen rasch, da die Konzentration von Calcium und Phosphor im Blut nahezu Sättigung erreicht. Es wird versucht der Ablagerung durch Bisphosphonate, Behandlung der Gewebe mit dreiwertigen Metall-Ionen (AlCl_3) oder

Implantat	Biomaterial	Folgeerscheinung
Herzklappenprothese	Glutaraldehyd präparierte Schweineherzklappe	Untüchtigkeit
Gefäßersatz	Dacron (PET), PTFE	Gefäßversteifung oder Gefäßverstopfung
Softkontaktlinse	Hydrogel aus HEMA	Trübung

Tabelle 3 Die Verkalkung von Implantaten und die daraus resultierenden Folgeerscheinungen [10].

Tissue Engineering vorzubeugen [10]. Eine allgemeingültige Maßnahme zur Verhinderung von Kalkablagerungen gibt es bisher nicht, jedoch zeigt das Tissue Engineering viel versprechende Ergebnisse.

3.2 Biostabilität

Biostabilität bedeutet, dass sich die Eigenschaften eines Werkstoffes während der Einsatzdauer in einem biologischen System nicht maßgeblich verändern. Für Materialien, die zur Verkapselung von Implantaten eingesetzt werden, heißt dies, dass die Abnutzung und die Korrosion möglichst gering sein müssen. Produkte, die bei der Korrosion oder Abnutzung frei werden, haben wie das Material selbst biokompatibel zu sein. Auch die mechanischen Eigenschaften der Verkapselung müssen ausreichend stabil sein. Es darf bei auftretenden zyklischen Belastungen zu keinem Ermüdungsbruch oder zu einer Rissbildung kommen. Durch eine biokompatible und biostabile Verkapselung ist es möglich, für die Herstellung des Implantats auch Materialien zu verwenden, die weder biostabil noch biokompatibel sind.

Grundsätzlich wird die Biostabilität von den im Körper herrschenden Bedingungen beeinflusst. Dies sind hauptsächlich die Körpertemperatur von 37 °C, der das Implantat umgebende Elektrolyt (Tabelle 4) und die auftretenden mechanischen Belastungen. Der pH-Wert der meisten Körper-Elektrolyten beträgt ungefähr 7. Davon abweichend ist der pH-Wert des Magensafts 1-3 und des Urins 4-8 [12]. Die mechanischen Belastungen spielen bei Implantaten wie Hüftgelenkprothesen und Herzklappen eine große Rolle. Dort ist zudem der durch Bewegung verursachte Abrieb von Bedeutung [10]. Für mikroelektromechanische Implantate sind die mechanischen Eigenschaften bei Elektroden für die Hirnstimulation von großer Bedeutung [14]. Aber auch die Membran von Drucksensoren muss eine ausreichende Ermüdungsfestigkeit

Ionen	Blutplasma/(mmol/l)	Extrazelluläre Flüssigkeit/(mmol/l)
Cl ⁻	96-111	112-120
HCO ₃ ⁻	16-31	25,3-29,7
HPO ₄ ²⁻	1-1,5	193-102
SO ₄ ²⁻	0,35-1	0,4
H ₂ PO ₄ ⁻	2	-
Na ⁺	131-155	141-150
Mg ²⁺	0,7-1,9	1,3
Ca ²⁺	1,9-3	1,4-1,55
K ⁺	3,5-5,6	3,5-4

Tabelle 4 Konzentration der Ionen im Blutplasma und in der extrazellulären Flüssigkeit [10].

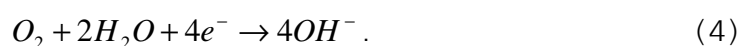
aufweisen, genauso wie die flexiblen elektrischen Verbindungen, die bei Implantaten mit getrennten Sensor- und Telemetrieinheiten zum Einsatz kommen [15].

3.2.1 Korrosion von Metallen

Die Korrosion von Metallen ist eine Redoxreaktion. Dabei wird an der Anode das Metall oxidiert:



An der Kathode findet in wässrigen Lösungen meistens eine der folgenden Reduktionen statt [10]:



Das Potential einer Redoxreaktion lässt sich durch die von der thermodynamischen Zustandsgröße „freie Energie“ abgeleitete Nernst'sche Gleichung beschreiben. Bei Raumtemperatur und einem Aktivitätskoeffizienten von eins gilt [16]:

$$E = E_0 + \frac{0,05916}{n} \log \frac{C_{ox.}}{C_{red.}} , \quad (5)$$

wobei E das Potential, E₀ das Standardpotential, n die Anzahl der Elektronen und C die Konzentration der oxidierten (ox.) bzw. reduzierten (red.) Reaktanten ist.

Das Standardpotential ist ein Maß für die Neigung eines Materials, Elektronen aufzunehmen (Reduktion) oder abzugeben (Oxidation). Elemente mit stark negativem

Redoxsystem	E_0/V	Redoxsystem	E_0/V
Al/Al ³⁺	-1,68	Fe/Fe ³⁺	-0,04
Ti/Ti ²⁺	-1,64	H ₂ /H ⁺	0
Zr/Zr ^{IV}	-1,55	Pt/Pt ²⁺	+1,19
Ta/Ta ₂ O ₅	-0,81	Au/Au ³⁺	+1,4

Tabelle 5 Standardpotential E_0 für verschiedene Redoxsysteme in wässriger Lösung, bei einem pH-Wert von 0 und Normalbedingungen [16].

Potential haben eine starke Tendenz zur Oxidation. Elemente mit stark positivem Potential haben eine starke Tendenz zur Reduktion. Edelmetalle wie Platin und Gold sind somit sehr stabil (Tabelle 5). Aluminium, Titan, Zirkon und Tantal bilden entsprechend ihrem deutlich negativem Standardpotential eine dünne, geschlossene Oxidschicht. Diese schützt sie vor weiterer Oxidation, da sie nicht wasserlöslich ist [16]. Wird die Oxidschicht gestört, bildet sie sich bei vorhandenem Sauerstoff wieder neu. Im Körper können Chlor-Ionen verhindern, dass die Oxidschicht wiederhergestellt wird und es kommt zu Korrosion des ungeschützten Metalls. Dieser Vorgang wird als Lochfraß bezeichnet [10]. Von den genannten Metallen ist besonders Aluminium für Lochfraß anfällig.

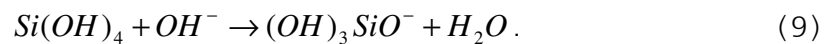
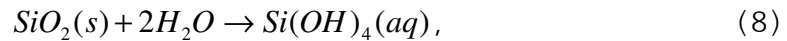
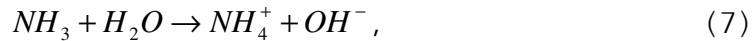
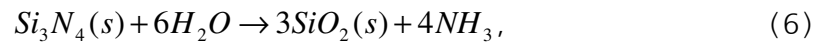
Aus der Nernst'schen Gleichung ergibt sich aber ebenso, dass in einem elektrochemischen System eine Verbindung immer auch in oxidierte Form vorliegen muss, da sonst das Potential gegen minus unendlich ansteigt. Das Redoxsystem ist im Gleichgewicht, wenn das Potential gleich null ist, daher geht auch bei Edelmetallen immer ein sehr kleiner Teil in Lösung.

Generell ist darauf zu achten, dass die bei der Korrosion in Lösung gehenden Verbindungen biokompatibel sind und keine toxischen Reaktionen hervorrufen. Je nach Anwendung kann es daher sinnvoller sein, Materialien mit weniger positivem Standardpotential, aber dafür besserer Verträglichkeit zu verwenden.

3.2.2 Biostabilität von Keramik

Die Oxidation von Metallen wie Aluminium, Titan und Zirkon ist stark exotherm [16]. Dadurch weisen die dabei entstehenden Oxidkeramiken eine große Stabilität auf - das Metall befindet sich sozusagen schon in seinem korrodierten Zustand. Im Allgemeinen werden sie daher als inert oder als nahezu inert betrachtet [10].

Die Stabilität der Oxidkeramik kann jedoch durch eine vorhandene Löslichkeit im umgebenden Elektrolyten beeinflusst werden. So ist bekannt, dass Siliziumnitrid und Siliziumoxid in geringem Maße in Wasser löslich sind [17]:



Das Siliziumnitrid reagiert mit Wasser zu Siliziumoxid und setzt dabei Ammoniak frei (6), wodurch die Lösung basisch wird (7). Das Siliziumoxid reagiert mit Wasser weiter zu Monokieselsäure (8). Bei einer Übersättigung der Lösung mit Monokieselsäure bilden sich unter der Abspaltung von Wasser Trihydrogensilicat-Ionen (9) [16]. Das Trihydrogensilicat-Ion kann mit Monokieselsäure durch OH-Substitution weiter zu Dikieselsäure reagieren:



Über die Dikieselsäure kann sich Polykieselsäure bilden, welche als Kieselsoil schließlich zu Kieselgel übergeht. Das Kieselgel festigt sich durch die Ausbildung weiterer SiOSi-Verknüpfungen und es entsteht schließlich amorphes SiO_2 . Dies ist somit eine Umkehrung der Reaktion (8). Die Löslichkeit von SiO_2 in Form von Monokieselsäure in Wasser beträgt bei 25 °C ca. 120 mg pro Liter (2 mmol/l), wobei bei höheren Temperaturen die Löslichkeit zunimmt (ca. 400 mg/l bei 100 °C) [16,18]. Auch im menschlichen Blut sind etwa 1 mg SiO_2 pro Liter gelöst.

Neben den inerten Keramiken werden auch Biogläser, bei denen ein selektiver Ionenaustausch stattfindet und resorbierbare Keramiken eingesetzt [10,11]. Biogläser bestehen aus einer Mischung von SiO_2 , Na_2O , CaO und P_2O_5 . Im Körper gehen Ca und P in Lösung und es bildet sich eine siliziumreiche Oberfläche, die eine rasche Anbindung von Knochen ermöglicht. Beispiele für vom Körper resorbierbare Keramiken sind Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) und Calciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Beide Keramiken bilden einen großen natürlichen Bestandteil von Zähnen und Knochen.

3.2.3 Biostabilität von Polymeren

Polymere degradieren im Körper im Wesentlichen durch zwei Mechanismen: Hydrolyse (Spaltung durch Reaktion mit Wasser) oder Oxidation (Spaltung durch Reaktion mit

Sauerstoff). Polymere mit Carbonylgruppe und Anfälligkeit für Hydrolyse in absteigender Reihenfolge sind: Anhydride, Ester und Carbonate.

Die Carbonylgruppe zeichnet sich durch eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung aus. Beispiele hierfür sind: Anhydride, Amide, Urethane und Imide. Polyanhydride degradieren sehr schnell und werden für die kontrollierte Arzneimittelfreisetzung eingesetzt [11]. Urethane, Amide und Imide können langzeitstabil sein, wenn sie von hydrophoben Gruppen geschützt werden oder in hoch kristalliner Form vorliegen [10].

Zu den Polymeren, die besonders stabil gegen Hydrolyse sind, gehören:

Kohlenwasserstoffe

Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS)

Halogenkohlenwasserstoffe

Teflon (PTFE), Polychlortrifluorethylen (PCTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF)

Dimethylsiloxane und Sulfone

Polydimethylsiloxan (PDMS)/ Silikone, Polysulfon.

Ionen und Enzyme können beschleunigend auf die Hydrolyse von Polymeren wirken. So steigert PO_4^{3-} die Hydrolyserate von Polyester um mehrerer Größenordnungen und auch das Enzym Esterase wirkt beschleunigend auf die Hydrolyse von Polyester [10].

Die Oxidation von Polymeren wird durch die Umwandlung von Sauerstoff in stärker oxidierende Verbindungen verursacht. Eine Art der weißen Blutkörperchen und Makrophagen wandeln Sauerstoff durch ihren Stoffwechsel in Hyperoxid (O_2^-) um, welches von Enzymen weiter zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Hypochloriger Säure (HOCl) transformiert wird. Wasserstoffperoxid und die Hypochlorige Säure wirken stark oxidierend und können Amide sowie Urethane angreifen [10].

Eine wichtige Rolle spielt die Schädigung der Oberfläche von Polymeren durch Oxidation bei mechanischen Belastungen, da hierbei leicht feine Risse entstehen, die schließlich zum Versagen des Materials führen (Spannungsrissskorrosion). Ein prominentes Beispiel hierfür ist Polyether-Urethan [11].

3.3 Sterilisierbarkeit

Eine Grundvoraussetzung für jedes Implantat ist, dass die Sterilisierbarkeit gegeben ist, da nur ein steriles Implantat gewährleisten kann, dass die Anzahl an Keimen, die bei der Implantation in den Körper gelangen, minimal bleibt. Sterilität beschreibt die

Sterilisationsverfahren	Parameter	Dauer	Bemerkung
Dampfautoklav	Temp. 121-132 °C	5-45 min	sehr effektiv
Heißluft	Temp. 140-170 °C	60-180 min	einfach
Bestrahlung	Dosis 1,5–3,5 Mrad	einige Sek.	sehr effizient
Ethylenoxid	Temp. 25–75 °C	1–12 h	niedrige Temperatur

Tabelle 6 Übersicht zu den häufig verwendeten Sterilisationsverfahren und ihren Eigenschaften [12].

Abwesenheit aller lebensfähigen Mikroorganismen, inklusive ihrer Dauerformen und Sporen [11]. Einen Überblick über die häufig verwendeten Sterilisationsverfahren gibt Tabelle 6. Die Verwendung eines Dampfautoklaven ist sehr effektiv, da der Dampf auch gut in kleine Poren eindringt. Die hohe Prozesstemperatur kann für Polymere nachteilig sein. Genaue Vorschriften zur Dampfsterilisation sind in DIN 58946 zu finden. Die Heißluftsterilisation ist weniger effektiv gegen Mikroorganismen und stellt auch an das Material erhöhte Temperaturanforderungen. Sie ist daher vor allem für die Sterilisation von hygroskopischen Materialien interessant. Bei der Bestrahlung sind insbesondere Gammastrahlen sehr effektiv, da sie eine sehr hohe Eindringtiefe besitzen. Sie schädigen die DNA und töten damit die Organismen. Zu beachten ist, dass die Gammastrahlung auch die Materialeigenschaften des Implantats beeinflussen kann und vor allem Polymere diesbezüglich kritisch sind. Ethylenoxid ist besonders für die Sterilisation von temperaturempfindlichen Implantaten geeignet und besitzt durch seine Gasform eine gute Eindringtiefe. Da Ethylenoxid toxisch, karzinogen und hochentzündlich ist, müssen bei der Anwendung entsprechende Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Die in Tabelle 6 genannte Anwendungsdauer von bis zu 12 Stunden ergibt sich durch die lange Desorptionszeit, die nötig ist, um sicherzustellen, dass das Implantat frei von Ethylenoxid-Rückständen ist.

4 Verkapselung von mikroelektromechanischen Implantaten

4.1 Der Aufbau des Herzschrittmachers

Der erste vollständig implantierbare Herzschrittmacher und das erste vollständig implantierbare Cochleaimplantat wurden bereits Ende der 50er Jahre entwickelt. Der Herzschrittmacher ist mit weltweit über 350,000 implantierten Exemplaren pro Jahr das mit großem Abstand am häufigsten eingesetzte elektrisch aktive Implantat [19]. Fast alle auf dem Markt befindlichen aktiven Implantate sind ähnlich wie der Herzschrittmacher verkapselt.

Der Aufbau des ersten implantierbaren Herzschrittmachers ist in Abbildung 5a zu sehen. Es wurde unter anderem einer der ersten verfügbaren Siliziumtransistoren, eine Nickel-Cadmium-Batterie und eine Spulenantenne für die elektrische Schaltung verwendet. Die Spulenantenne erlaubt es, die Batterie über ein magnetisches Feld von 150 kHz wieder aufzuladen. Die Verkapselung der Elektronik erfolgte durch einen Verguss mit Epoxidharz. Als Elektroden kam mit Polyethylen verkapselter Edelstahl Draht zum Einsatz. Der so aufgebaute Schrittmacher besitzt einen Durchmesser von 55 mm und eine Dicke von 16 mm [20].

In aktuellen Herzschrittmachern werden ASICs und Lithium-Jodid-Batterien eingesetzt (Abbildung 5b). Die Verkapselung der Elektronik erfolgt durch ein hermetisch dichtes Titangehäuse mit einer Glas-Metall-Durchführung für den Anschluss der Elektrodenbuchse, welche mit Epoxidharz oder Polyurethane vergossen ist [21]. Als

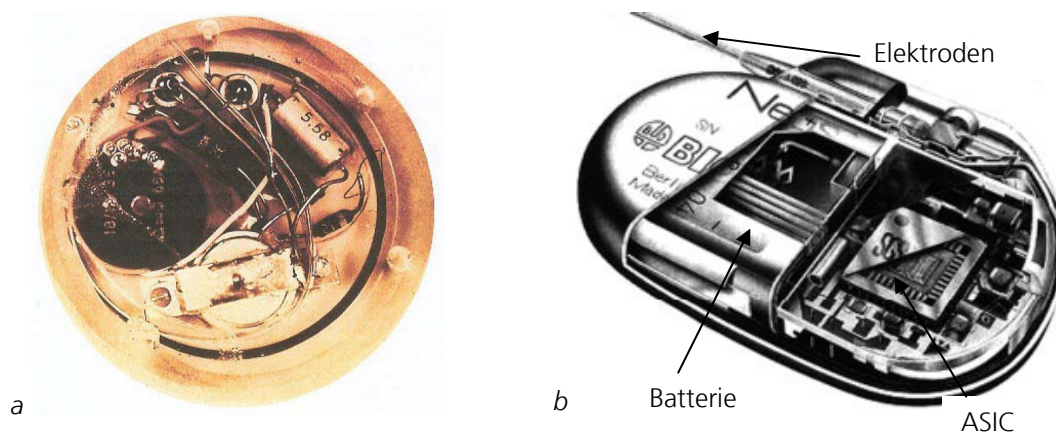


Abbildung 5 Entwicklung von Herzschrittmachern: a) erster implantierbarer Herzschrittmacher (Siemens-Elcoma [20]), b) aktueller Herzschrittmacher (Biotronik [21]).

Isolation für die Elektroden kommt meist Silikon oder Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE) zum Einsatz [22]. Die Abmessungen der Schrittmacher betragen ca. 4 cm x 5 cm x 0,5 cm.

Damit hat sich die Verkapselungstechnik bei den Herzschrittmachern von einer nicht hermetischen Polymerverkapselung zu einer hermetisch dichten Verkapselung aus Titan weiterentwickelt, wobei die Batterie und die Steckverbindung einen großen Teil der Größe des Schrittmachers ausmachen.

4.2 Aufbau von mikroelektromechanischen Implantaten

Bei mikroelektromechanischen Implantaten versucht man das Volumen der Verkapselung und des Implantats auf ein Minimum zu reduzieren, um die Größenvorteile der Mikrotechnologie nicht zu verlieren. Denn dies macht den Einsatz dieser Implantate oft erst möglich. Das heißt, es wird in der Regel auf eine Batterie verzichtet und die Energieversorgung sowie die Kommunikation mit dem Implantat erfolgt telemetrisch über eine Spulenantenne; Elektroden werden nicht über Stecker angeschlossen, sondern integriert oder über Bond-Verbindungen kontaktiert und anstatt eines Gehäuses werden anorganische Beschichtungen und Polymere für die Verkapselung eingesetzt.

Damit ergibt sich ein Hybridaufbau der Implantate, welcher zwei- oder dreidimensional ausgeführt sein kann, wobei der dreidimensionale Aufbau eine höhere

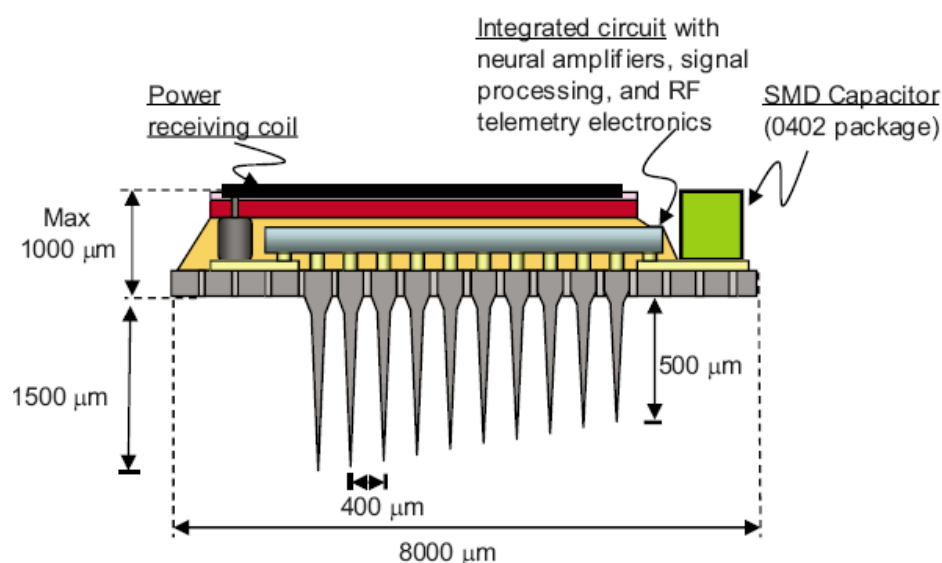


Abbildung 6 Aufbau eines Neural-Implantats für die Stimulation von peripheren Nerven [23].

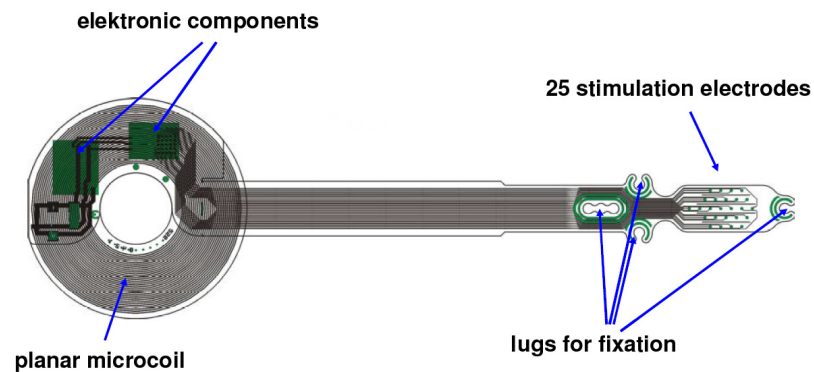


Abbildung 7 Die schematische Ansicht zeigt den Aufbau des Epi-Ret-Implantats [24].

Integrationsdichte und der zweidimensionale Aufbau eine höhere mechanische Flexibilität ermöglicht. Beim dreidimensionalen Aufbau wird die Elektrode, der ASIC und die Spulenantenne gestapelt (Abbildung 6) [23]. Dies ergibt ein kompaktes Implantat mit minimierter Oberfläche, was für die Verkapselung von Vorteil ist.

Ein Beispiel für ein zweidimensional aufgebautes Implantat ist das Retinaimplantat Epi-Ret (Abbildung 3, Abbildung 7) [24]. Hier wurden alle Komponenten wie Mikrospule, ASIC und Elektroden, auf einer dünnen flexiblen Polyimidfolie hergestellt oder aufgebracht. Die flexible Polyimidfolie erlaubt es die planare Mikrospule unter die elektronischen Komponenten zu falten und ermöglicht somit einen quasi dreidimensionalen Aufbau. Die Integration des Implantats in das Gesamtsystem ist in Abbildung 8 zu sehen. Die Spule und die elektronischen Komponenten befinden sich in der künstlichen Linse. Dadurch wird die Spule nur noch von sehr wenig Gewebe und

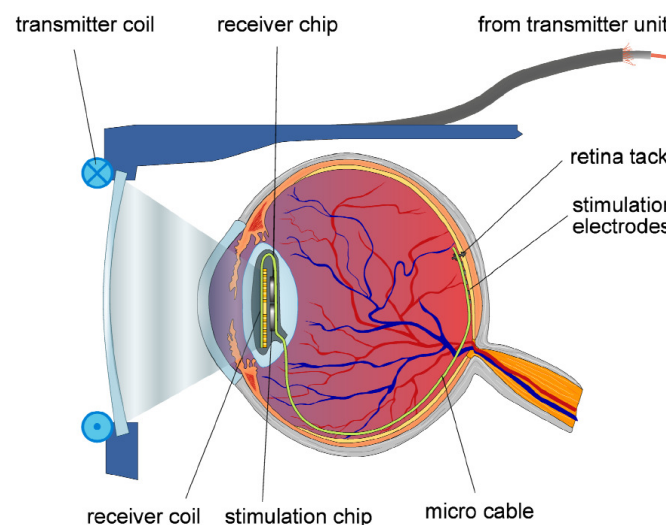


Abbildung 8 Schematische Ansicht des Epi-Ret Sehprothesenimplantatsystems [24].

Körperflüssigkeit verdeckt und somit die Polarisationsverluste bei Kommunikation und Energieübertragung minimiert. Das flexible Mikrokabel schmiegt sich an die Form des Augapfels an.

4.3 Materialien und deren Anwendung für die Verkapselung von Mikroimplantaten

Für die Verkapselung von Mikroimplantaten wird eine Vielzahl von unterschiedlichen Materialien eingesetzt. Im Folgenden werden die Anwendung und die Eignung der Materialien für Langzeitimplantate vorgestellt.

4.3.1 Metalle

Metalle weisen von allen Materialien die geringste Durchlässigkeit für Wasserdampf auf (Abbildung 9) und eignen sich daher hervorragend für die hermetisch dichte Langzeitverkapselung. Des Weiteren weisen sie vorteilhafte mechanische Eigenschaften auf. Nachteilig ist ihre elektrische Leitfähigkeit, die für Leitungsdurchführungen ein zusätzliches isolierendes Material erforderlich macht. Damit beschränkt sich ihr Einsatz in der Regel auf Gehäuse, wie sie beim Herzschrittmacher zum Einsatz kommen. Das bevorzugte Material ist hierfür Titan, wobei auch Platin, Tantal, Zirkon und Niob sehr gute Eigenschaften in Bezug auf Biostabilität (Kapitel 3.2.1) und Biokompatibilität (Tabelle 2) aufweisen.

Metalle werden aber auch für die Verkapselung auf Waferebene eingesetzt. Dazu

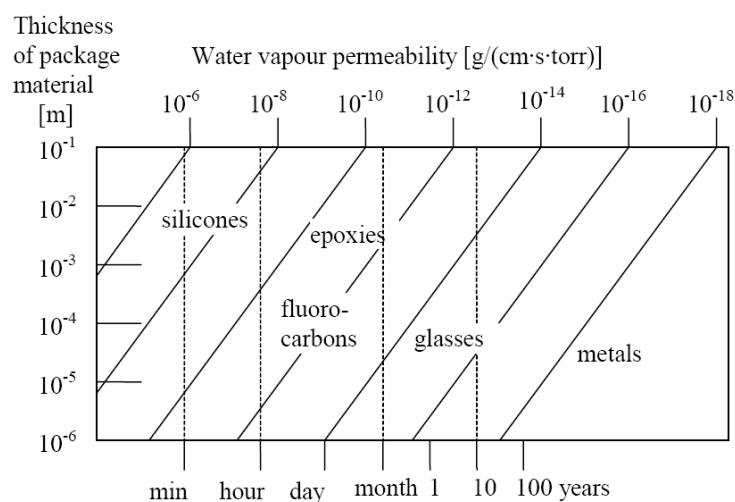


Abbildung 9 Benötigte Zeitdauer bis die Luftfeuchtigkeit im Packungsinneren 50% des Umgebungswertes erreicht [25].

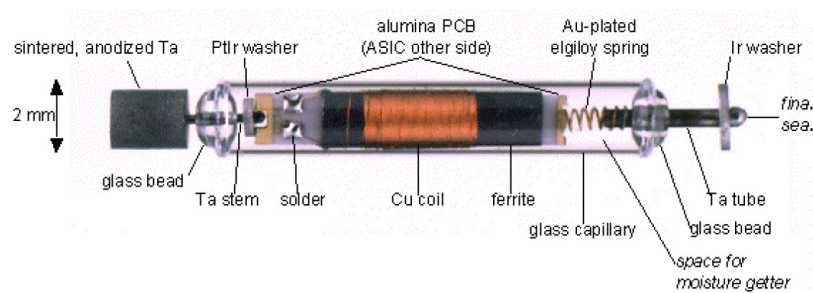


Abbildung 10 In Glas verkapseltes BION Implantat für die telemetrische Stimulation von Muskeln [28].

wird über die zu verkapselnden Strukturen eine Opferschicht wie z.B. Fotolack abgeschieden. Dies wird dann bis auf eine kleine Öffnung galvanisch mit einer Metallschicht aus Nickel und/oder Gold überzogen, die Opferschicht wird entfernt und die Öffnung durch das Abscheiden eines Dünnschicht verschlossen [26]. Bei nicht beweglichen Strukturen kann die Verkapselung auch ohne die Entfernung der Isolations- bzw. Opferschicht erfolgen [27].

Refraktärmetalle wie Tantal bilden von sich aus eine sehr stabile Oxidschicht, die elektrisch isoliert und somit Leckströme minimiert. Dies macht sie für den Einsatz als Leiterbahn attraktiv, allerdings ist ihre Verarbeitung schwierig [29].

4.3.2 Keramiken, Gläser, Silizium und Diamant

Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Keramiken, Gläsern (Abbildung 9) und Silizium ist gering, wodurch sie sich gut für die hermetisch dichte Verkapselung eignen. So werden Keramikgehäuse aus Al_2O_3 für den Aufbau von Cochleaimplantaten oder Glaskapseln für den Einschluss von RFID-Tags (Abbildung 2) und Implantaten zur elektrischen Stimulation verwendet (Abbildung 10) [30]. Die Durchführung von elektrischen Leitungen gestaltet sich hier einfacher als bei Metallen, da Al_2O_3 ein sehr guter Isolator ist. Allerdings sind die mechanischen Eigenschaften von Metallen besser, Keramiken sind spröde und daher nicht plastisch verformbar. Bei zu starken Belastungen bilden sich Risse, die zum Bruch des Materials führen [12]. Die Biostabilität und Biokompatibilität von Keramiken ist im Allgemeinen gut (Kapitel 3.1, 3.2.2).

Keramiken wie SiO_2 und Si_3N_4 werden standardmäßig für die Passivierung von ASICs und Sensoren auf Wafer Ebene in der Halbleiterindustrie eingesetzt. Für den weiteren Gebrauch werden die Chips dann je nach Einsatzgebiet in Kunststoff- oder Metallgehäuse eingebettet. Bei Implantaten, wie sie beispielsweise eingesetzt werden

Material	Abscheideverfahren	Umgebungsbedingung	Ätzrate	Quelle
SiO ₂	PECVD	in vivo	1270 nm/a	[31]
SiO ₂	LPCVD	in vivo	500 nm/a	[32]
Si ₃ N ₄	PECVD	in vivo	730 nm/a	[31]
Si ₃ N ₄	LPCVD	in vivo	110 nm/a	[31]
SiO ₂	LPCVD	PBS bei 25°C	0 nm/a	[32]
Si ₃ N ₄	LPCVD	PBS bei 37°C	150 nm/a	[35]
Si ₃ N ₄	LPCVD	DI-Wasser, 37°C	27 nm/a*	[36]
SiO ₂	thermisch	DI-Wasser, 37°C	3,7 nm/a*	[36]
SiO ₂ /Si ₃ N ₄	Sputtern/PECVD	in vitro	500 nm/a	[37]

*wurde anhand der Aktivierungsenergie berechnet

Tabelle 7 Übersicht zu den Ätzraten von verschiedenen Keramiken für unterschiedliche Abscheideverfahren und Umgebungsbedingungen.

um Neuronen zu stimulieren, kommt es zum direkten Kontakt zwischen dem Chip und dem umgebenden Medium. Hier hat sich gezeigt, dass Si, SiO₂ und Si₃N₄ nicht langzeitstabil sind (Kapitel 3.2.2) [31,32]. In Tabelle 7 sind die Ätzraten der Materialien für verschiedene Abscheideverfahren und Umgebungsbedingungen aufgeführt. Dabei sind die Ätzraten für die thermischen Abscheideverfahren geringer als für Plasma-Verfahren. Die Ätzrate für amorphes SiO₂ steigt mit dem Salzgehalt bis zur isotonischen Konzentration von 0,9 % an [33]. Weiteren Einfluss auf die Ätzrate des SiO₂ hat der pH-Wert. Sie ist bis zu einem Wert von 6 ungefähr konstant und steigt dann exponentiell an [34].

Die Ätzrate von Polysilizium in PBS lässt sich durch Dotierung und die Bildung eines galvanischen Elements stark reduzieren [38]. Durch starke p-Dotierung mit Bor werden überschüssige Elektronen absorbiert und somit die Polysilizium-Ätzung stark unterdrückt. Die Ätzrate reduziert sich dadurch, im Vergleich zu n-dotiertem Polysilizium, in PBS bei 93 °C von mehr als 1 µm/d auf 9 nm/d. Durch den elektrisch leitfähigen Kontakt von Gold oder Platin mit Polysilizium entsteht ein galvanisches Element. Das Gold wirkt als Kathode und stellt der Polysilizium-Anode Löcher für die passivierende Oxidbildung zur Verfügung [39]. Die Ätzrate sinkt dadurch in PBS bei 93 °C auf ca. 8,5 nm/d. Rechnerisch (Kapitel 4.4.5) würde sich dadurch bei 37 °C eine Ätzrate von ca. 3 nm/a ergeben. Damit wäre so geschütztes Polysilizium für

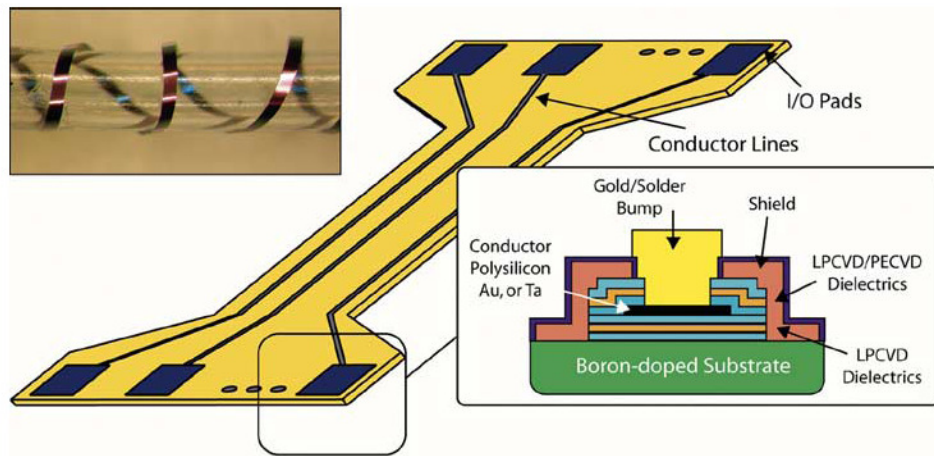


Abbildung 11 Hochflexibles 4 µm dünnes Siliziumkabel, das beispielsweise für die Verbindung von Elektroden für die Stimulation von Neuronen verwendet wird [40].

Langzeitimplantate gut geeignet, bietet aber keine elektrische Isolation. Eine Anwendung von stark mit Bor dotiertem Silizium ist die Herstellung von hochflexiblen 4 µm dünnen Kabeln für die elektrische Verbindung bei Implantaten mit neuronalen Schnittstellen (Abbildung 11) [40].

Auch der Halbleiter Siliziumkarbid zeigt im Vergleich zu Si_3N_4 und SiO_2 eine deutlich geringere Ätzrate in PBS und könnte somit ebenso für Langzeitimplantate geeignet sein [35,36,41]. Mit einer Bandlücke von ca. 3 eV bietet er bei nicht zu geringer Schichtdicke eine ausreichend große elektrische Isolation. Andere Oxide wie ZrO_2 und Ta_2O_5 weisen auch bei sehr niedrigen und sehr hohen pH-Werten nur minimale Ätzraten auf und sind elektrisch isolierend [42,43]. Allerdings wurden sie bisher kaum als Passivierungsschicht für Implantate eingesetzt [44].

Durch das anodische Bonden können Schaltkreise hermetisch dicht verschlossen werden. Ein so erzeugtes Gehäuse mit integriertem telemetrisch auslesbarem

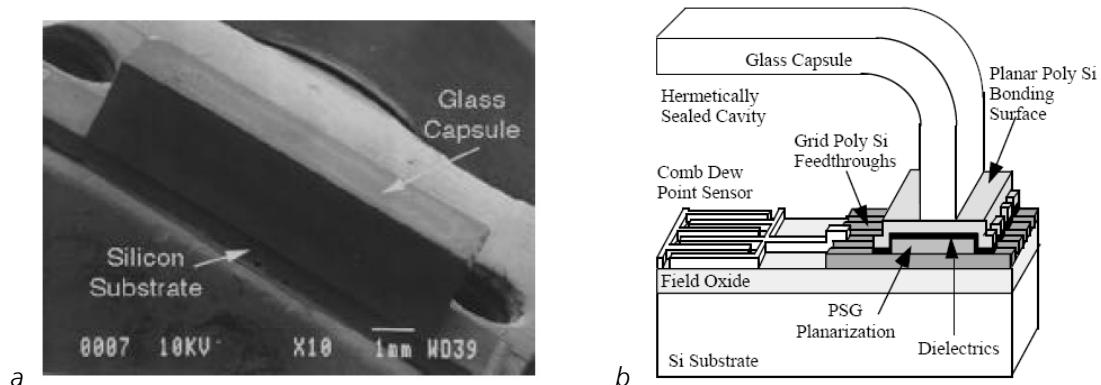


Abbildung 12 Anodisch gebundene, telemetrisch auslesbare Glaskapsel [45]: a) REM-Aufnahme der Kapsel, b) Querschnitt des Kapselaufbaus mit Taupunktsensor.

Taupunktsensor für die Kontrolle der Hermetizität ist in Abbildung 12 zu sehen [45]. Für die Durchführung der Leitungen wurde bordotiertes Polysilizium verwendet. Die mittlere Lebensdauer in Salzlösung bei 95°C betrug 38 Tage und konnte mit einer Silikonbeschichtung auf 239 Tage verlängert werden. Unter Anwendung eines Arrheniusmodells mit einer Aktivierungsenergie von 1,26 eV ergibt sich eine Lebensdauer von 177 Jahren bei Körpertemperatur.

Diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC) besitzt eine sehr gute Blutverträglichkeit, Biostabilität und ist elektrisch isolierend. Erste Untersuchungen des Materials für die Verkapselung eines Retinaimplantats sind vielversprechend [46].

4.3.3 Polymere

Polymere sind durch ihre Vielseitigkeit und leichte Verarbeitbarkeit das in der Forschung am häufigsten eingesetzte Material zur Verkapselung von Implantaten. Bei kommerziell erhältlichen Implantaten werden Polymere hauptsächlich für die Verkapselung der Implantat-Elektroden eingesetzt. Die meist verwendeten Polymere sind Silikon, Parylene C und Polyurethane [19,47]. Diese werden in medizinischer Güte angeboten und erleichtern so eine spätere Zulassung des Implantats erheblich. Im Gegensatz zu Metallen und Keramiken sind Polymere nicht hermetisch dicht, sondern sind in einem erhöhten Maße für Wasserdampf durchlässig (Abbildung 9). Daher beruht der Korrosionsschutz durch Polymere nicht auf deren Barrierewirkung. Entscheidend ist vielmehr, dass sie eine gute Haftung zur Implantatoberfläche aufweisen und dadurch die Kondensation von Wasser auf dieser verhindern [29,48]. Neben reinen Verkapselungszwecken lassen sich Polymere auch sehr gut zur Formgebung der Implantate einsetzen.

Silikone zeichnen sich durch ihre sehr gute Hydrolysestabilität und Haftung auf unterschiedlichen Oxiden aus. Durch ihre Elastizität und Flexibilität üben sie nur minimalen mechanischen Stress auf die verkapselten Komponenten aus und die Verkapselung kann durch eine einfache Tauchbeschichtung erfolgen. Nachteilig ist die geringe Abriebfestigkeit der Silikone. Silikone werden zur Verkapselung von Herzschrittmacher- und Cochleaelektroden sowie telemetrischer Spulen eingesetzt. Aber auch Implantate wie Retinaimplantat, Blutdrucksensor, Blasendrucksensor und Neuroprothesen werden in Silikon verkapselt [5,47,49]. Es gibt Berichte von in Silikon verkapselten Neuroprothesen, die auch nach 12 Jahren Implantationsdauer noch voll funktionsfähig sind und keine Korrosionserscheinungen zeigen [50]. Auch ein im

Minischwein implantiertes Retinaimplantat mit Silikonverkapselung funktionierte nach mehr als zwei Jahren noch reibungslos [51]. Beschleunigte In-vitro-Tests über mehrere Jahre zeigen, dass sich die elektrisch isolierenden Eigenschaften des Silikons nicht verändern [52]. Dies macht Silikon bei richtiger Anwendung zu einem Material, welches sehr gut für die Verkapselung von Langzeitimplantaten geeignet ist.

Polyurethane weisen gegenüber Silikonen bessere mechanische Eigenschaften wie eine erhöhte Abriebfestigkeit auf. Nachteilig ist ihre geringere Oxidationsresistenz (Kapitel 3.2.3). Daher werden sie vor allem für die Verkapselung von Kabeln und Elektroden eingesetzt [15].

ParyleneC zeigt eine geringe Durchlässigkeit für Ionen, Wasser und Gase, ist elektrisch isolierend und kann aus der Dampfphase bei Raumtemperatur abgeschieden werden. Dieses Beschichtungsverfahren ist sehr attraktiv, da es auch bei großen Aspektverhältnissen eine sehr gute Kantenbedeckung liefert und so das Implantat mit einer homogenen Schicht verkapselt [19]. ParyleneC wurde für die Fertigung von Mikrokabeln und eines Augeninnendruck-Implantats, die Beschichtung von Elektroden und die Verkapselung von Neuroprothesen sowie eines Blutdrucksensor-Implantats eingesetzt [23,53–56]. Leckstrommessungen an Interdigitalelektroden bei 37°C in PBS haben gezeigt, dass die Passivierung aus ParyleneC bei Einsatz eines Haftvermittlers länger als ein Jahr stabil ist [57].

Polyimid ist durch den Einsatz bei flexiblen Leiterplatten bekannt und wird bei Implantaten vor allem als flexibles Substrat und für die Herstellung von Elektroden verwendet [58,59]. Des Weiteren wird es für die Verkapselung eines Retinaimplantats als vielversprechend betrachtet [37]. In-vitro-Impedanzmessungen haben ergeben, dass Polyimid in Flüssigkeit über 400 Tage lang stabil bleibt [60]. Allerdings stieg die Dielektrizitätskonstante während der Zeit um 18 % an, wodurch es für Langzeitimplantate weniger geeignet sein könnte [61]. Bei der Lagerung in PBS für 20 Monate blieben die Eigenschaften von Polyimid bis zu einer Temperatur von 60 °C unverändert, ab 85 °C kam es jedoch rasch zur Schädigung des Polymers [62].

Teflon ist chemisch inert und daher als Verkapselungsmaterial attraktiv. Seine Verarbeitung ist dagegen schwierig, da es sich nur sehr schlecht mit anderen Materialien verbinden lässt. Für die Verkapselung eines flexiblen passiven Drucksensor-Implantats wurde Teflon in Kombination mit FEP (eine leichter verarbeitbare Teflon-Modifikation) verwendet [63].

Flüssigkristallpolymere (LCP) zeichnen sich durch eine geringe Permeabilität für Wasser, eine sehr geringe Wasseraufnahme und einen sehr kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten aus [64,65]. Die Biokompatibilität von LCP ist vergleichbar mit der von Polyimid oder Glas [66]. Vorteilhaft ist die im Vergleich zu Aluminiumoxid viel geringer ausfallende Gewebeeinkapselung (Kapitel 3.1.1) [67]. LCP wurde für Elektroden zur Neurostimulation als Substrat und bei einem Blutdrucksensorimplantat als Verkapselungsmaterial eingesetzt [66,68].

4.4 Testverfahren für die Charakterisierung von Verkapselungsmaterialien

Neben der Biokompatibilität ist die Biostabilität für den erfolgreichen Einsatz von Langzeitimplantaten sehr wichtig. Das Augenmerk der beschriebenen Verfahren liegt dabei auf In-vitro-Messungen, die es erlauben, die Stabilität der Materialien in Elektrolytlösungen, die die Bedingungen im menschlichen Körper simulieren, zu bestimmen. Die In-vitro-Tests erlauben es, die mögliche Eignung der Materialien für die Verkapselung schnell zu erkennen und helfen, die Anzahl an In-vivo-Versuchen zu reduzieren.

4.4.1 Für Medizinprodukte normierte Testverfahren

Damit ein Medizinprodukt am Markt zugelassen werden darf, muss es bestimmte Richtlinien erfüllen. Die biologische Beurteilung von Medizinprodukten ist beispielsweise in der europäischen Norm ISO 10993 festgelegt. Diese beinhaltet unter anderem Richtlinien für Biokompatibilitätstests und die Sterilisation. In der Norm ISO 45502 werden Festlegungen für implantierbare aktive Medizinprodukte – wie den Herzschrittmacher – getroffen. So ist darin unter anderem festgelegt, dass Dauerableitströme (vom Implantat abfließender Gleichstrom) kleiner als $1\mu\text{A}$ sein müssen. Die Richtlinien und Tests sind dabei so ausgelegt, dass dem Patienten möglichst kein Schaden durch das Produkt entstehen kann. Das Ziel, eine möglichst lange Funktionsfähigkeit des Implantats zu gewährleisten, tritt dabei in den Hintergrund. Im Folgenden werden bestehende Testverfahren vorgestellt, die dazu dienen, die Biostabilität der Materialien zu untersuchen, um eine möglichst lange Lebensdauer des Implantats sicherzustellen.

	Polymere	Keramiken	Metalle
Probe	Probenstück, Bruchstücke	Granulat, beschichtete Scheibe	repräsentativ
Elektrolyt	HA*: Wasser, Pufferlösung, OA*: 3 % H ₂ O ₂	Zitronensäure, Pufferlösung	0,9 % NaCl mit N ₂ Spülung und Rühren
Probe/Elektrolyt	max. 1 g pro 10 ml	5 g in 100 ml	Immersion: 10 ml pro cm ²
pH-Wert	wie Anwendungs- bereich	Zitronensäure: 3 Pufferlösung: 7,4	wird gemessen
Temperatur	ET*: 37 °C BT*: 70 °C	37 °C	37 °C
Prüfdauer	ET*: 1, 3, 6 u. 12 Mon. BT*: 2 bis 60 Tage	120 Stunden	Immersion: 7 Tage
Behälter	Glas, PTFE oder PP	Einweg, aus PP oder PE, wird bei 2 Hz geschüttelt	Glas-Messzelle für Amperometrie und Zyklovoltammetrie
Prüfart	Materialabbau: Massen- und Mol-Bestimmung, Analyse der Lösung	Materialabbau: Massen- und Mol- Bestimmung, Analyse der Lösung	Materialabbau/ elektrochemisch: Massenbestimmung, Amperometrie, Zyklovoltammetrie, Analyse der Lösung

* HA: hydrolytischer Abbau; OA: oxidativer Abbau; ET: Echtzeit-Test; BT: beschleunigter Test

Tabelle 8 Übersicht zu den wichtigsten Eckpunkten der Materialprüfung für die biologische Beurteilung von Polymeren, Keramiken und Metallen nach ISO 10993-13 bis ISO 10993-15.

Von den ISO-Normen für Medizinprodukte eignen sich im Wesentlichen drei Normen für Prüfungen, die neben der Biokompatibilität auch die Biostabilität von Materialien betreffen:

- ISO 10993-13 Qualitativer und quantitativer Nachweis von Abbauprodukten in Medizinprodukten aus Polymeren,
- ISO 10993-14 Qualitativer und quantitativer Nachweis von keramischen Abbauprodukten,
- ISO 10993-15 Qualitativer und quantitativer Nachweis von Abbauprodukten aus Metallen und Legierungen.

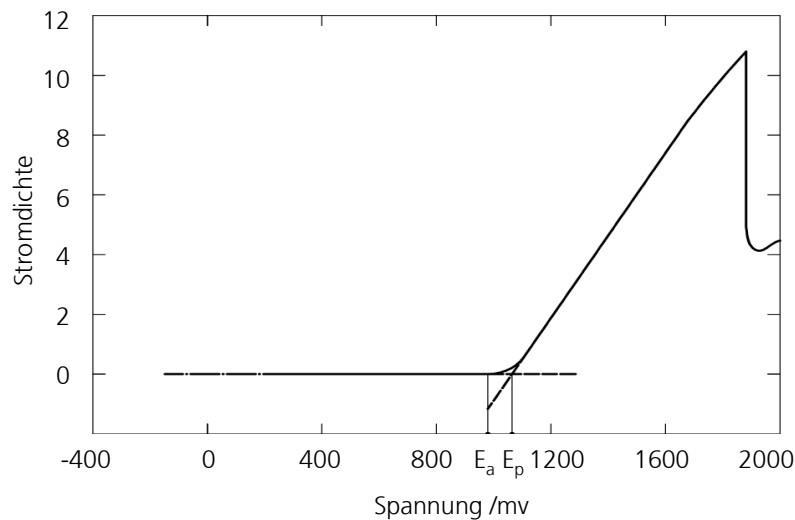


Abbildung 13 Exemplarische Strom-Spannungskurve für eine potenziodynamische Messung eines Metalls. E_a bezeichnet die Obergrenze des passiven Bereichs und E_p das Durchbruchpotential (ISO 10993-15).

In Tabelle 8 sind wichtige Eckpunkte für die Prüfungen aus den oben genannten Normen aufgeführt. Polymere werden in Wasserstoffperoxid oder Wasser gelagert, um auf oxidativen oder hydrolytischen Abbau untersucht werden zu können (Kapitel 3.2.3). Die Lagerung erfolgt bei 37°C (Körpertemperatur) oder bei 70°C, um den Abbau zu beschleunigen und die Prüfdauer zu verkürzen. Das Polymer wird nach der Lagerung im Vakuum getrocknet und gewogen, sowie die Molmasse bestimmt. Der Elektrolyt wird bei Abbau des Polymers auf Rückstände untersucht. Bei der Prüfung von Keramiken wird ähnlich verfahren. Es wird jedoch ein Zitronensäurepuffer mit einem pH-Wert von 3 für die Löslichkeitsbestimmung verwendet. Ist die Keramik löslich, erfolgt ein weiterer Test mit einer Pufferlösung bei einem pH-Wert von 7,4. Die Probenbecher dürfen nur einmalig verwendet werden und sind während des Tests mit 2 Hz zu schütteln. Für Metalle wird isotonische Kochsalzlösung als Elektrolyt verwendet. Es findet eine potenziodynamische Messung statt (Abbildung 13), die zur Bestimmung der Obergrenze des passiven Bereichs (nur marginaler Stromfluss) E_a dient. Die potenziostatische Messung findet dann 50 mV über dem Durchbruchpotential E_p statt. Zusätzlich findet eine siebentägige Lagerung im Elektrolyten statt. Der Elektrolyt wird jeweils auf Rückstände untersucht.

Der Gewichtsverlust der Polymere und der Keramiken, nach Lagerung in der Prüflösung, ist ein Maß für die Biostabilität und zeigt an, ob sich die Materialien für die Verkapselung von Langzeitimplantaten eignen könnten. Bei den Metallen lassen sich

über die Höhe des Durchbruchpotenzials und des Stromflusses Rückschlüsse auf die Biostabilität schließen. Der Stromfluss korreliert dabei mit dem Masseverlust des Metalls. Die Rückstände der Polymere, Keramiken und Metalle in der Lösung sind vor allem für die Biokompatibilität der Werkstoffe von Bedeutung.

4.4.2 Metalle

Im Gegensatz zu Polymeren und Keramiken können Metalle mit elektrochemischen Methoden gut auf ihre Stabilität in Elektrolytlösungen untersucht werden. Zudem gibt es für viele Metall-Elektrolyt-Systeme Pourbaix-Diagramme, welche das Elektrodenpotenzial von Metall-Elektrolytlösungen in Abhängigkeit des pH-Werts anzeigen [69]. Aus ihnen lässt sich ablesen, wie sich das Metall in einem gegebenen System verhält bzw. ob Korrosion auftritt. Allerdings können keine Rückschlüsse auf die Korrosionskinetik getroffen werden, da die Diagramme nur für Gleichgewichtszustände gültig sind. Die zwei gebräuchlichsten Methoden für die Bestimmung der Korrosionsrate sind die Erstellung einer Tafelkurve und das Messen des Polarisationswiderstandes [69]. Für die beiden Messungen wird eine elektrochemische Messzelle, bestehend aus Arbeits- (zu untersuchendes Material), Referenz- (oft Ag/AgCl) und Gegenelektrode (Platin oder Graphit), verwendet. Die Arbeitselektrode wird relativ zu der sich am Metall-Elektrolyt Kontakt eingestellten Gleichgewichtsspannung (Korrosionspotenzial) kathodisch und anodisch polarisiert. Über die Steigung des resultierenden Stroms lässt sich auf die Korrosionsrate schließen. Eine weitere elektrochemische Messmethode, die sich bei Metallen insbesondere dafür eignet die passivierende Oxidschicht zu untersuchen, ist die Impedanzspektroskopie [70,71]. Durch den frequenzabhängigen Verlauf von Phase und Betrag der Impedanz lassen sich Rückschlüsse auf Veränderungen der Oxidschicht ziehen. Für eine weitere Analyse der Daten können elektrische Ersatzschaltbilder erstellt werden.

4.4.3 Keramiken und Polymere

Um die Biostabilität von Keramiken und Polymeren zu untersuchen, werden diese oft, wie bei den für Medizinprodukten normierten Testverfahren (Kapitel 4.4.1), in einer Elektrolytlösung gelagert, auf Masseverlust geprüft und der Elektrolyt auf Rückstände geprüft. Anstatt die Massenänderung auszuwerten, kann auch die durch die Lagerung verursachte Schichtdickenänderung gemessen werden. Die geschieht meist anhand von ellipsometrischen Messungen oder mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops [31,36].

Eine weitere Möglichkeit die Proben nach der Lagerung auszuwerten bietet die Infrarotspektroskopie [35,37]. Über das Absorptionsspektrum können Veränderungen der Materialdicke und der chemischen Zusammensetzung des Materials erkannt werden. Zusätzliche Erkenntnisse zur Biostabilität können gewonnen werden, indem die mechanischen Eigenschaften der Proben vor und nach der Lagerung untersucht werden. So wurden für Silikone vor und nach Implantation sowie In-vitro-Lagerung Zugversuche durchgeführt, um Änderungen des Elastizitätsmoduls oder der Zugfestigkeit zu erfassen, die Hinweise auf strukturelle Veränderungen des Materials geben [52,72]. Auch für Polyimid und Keramiken wie ZrO_2 wurden solche Versuche durchgeführt [62,73]. Insbesondere bei Polymeren gibt es auch In-vitro-Untersuchungen zur Haftfestigkeit, da diese für eine langzeitstabile Verkapselung entscheidend ist (Kapitel 4.3.3). Dazu wurden verschiedene Silikonklebeverbindungen in kochender Elektrolytlösung gelagert und wiederholt Schertests unterzogen, um zu prüfen, ob die Haftfestigkeit noch ausreichend groß ist [50].

Für Keramiken und Polymere lassen sich die unter Kapitel 4.4.2 beschriebenen elektrochemischen Polarisationsmessungen nur sehr eingeschränkt einsetzen. Bekannt sind Messungen an elektrisch leitfähiger Keramik wie dotiertem SiC und TiN [74,75]. Für undotiertes SiC mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von ca. $1 \text{ M}\Omega\text{m}$ konnte die Methode nicht mehr angewandt werden [76]. Außerdem findet bei dem Abbau von Keramiken oft keine Redoxreaktion statt (Kapitel 3.2.2), welche Grundvoraussetzung für die zuvor genannten elektrochemischen Messungen ist. Die Impedanzspektroskopie lässt sich dagegen gut für die Kontrolle der Integrität von Keramik- und Polymerbeschichtungen einsetzen [41,77,78]. Mit ihr kann unter anderem auf Änderungen der Kapazität, Delamination und Poren in der Beschichtung geprüft werden. Eine weitere Möglichkeit Beschichtungen auf Poren oder auch Delamination zu prüfen bietet die Leckstrommessung. Dazu werden Interdigitalelektroden mit einer Keramik- oder Polymerschicht verkapselt, mit einer Gleichspannung beaufschlagt und in einem Elektrolyten gelagert [51,56]. Bei einer anderen Ausführung der Leckstrommessung wird eine Elektrode mit dem zu prüfenden Material beschichtet und mit einer zweiten Elektrode aus Platin dem Elektrolyten ausgesetzt [35,79]. Es wird jeweils der Verlauf des Stroms gemessen.

Zur Prüfung der Permeabilität von Verkapselungsschichten für Wasserdampf wird der Calcium-Test verwendet. Calcium reagiert mit Wasser sofort zu Calciumoxid und Calciumhydroxid, welche beide elektrisch isolierend sind und gegenüber Calcium

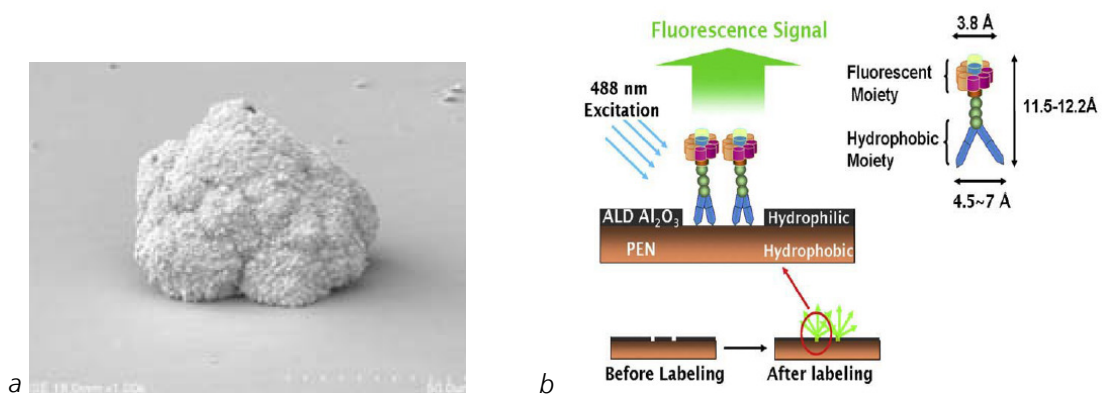


Abbildung 14 Methoden zur Erkennung von Pinholes in Verkapselungsschichten: a) mit stromloser Nickel- und lichtinduzierter Silbergalvanik durch das Pinhole aufgewachsener Pilz [82], b) gezielte Oberflächenfunktionalisierung mit Fluoreszenzmarkern [83].

optisch deutlich transparenter sind. Daher lässt sich die Rate der Wasserdampfdurchlässigkeit gut über optische Transmissions- und elektrische Widerstandsmessungen der Calciumschicht bestimmen [80,81].

Um vorhandene Pinholes in der Verkapselungsschicht aufzuspüren, wird die in der CMOS-Technologie übliche Passivierungsschicht aus Siliziumnitrid einer Nassätzung mit Flusssäure und Kaliumhydroxid ausgesetzt. Die Flusssäure greift die sich unter dem Nitrid befindliche Oxidschicht an, das Kaliumhydroxid ätzt dann die vom Oxid befreiten Aluminiumleiterbahnen. Die geätzten Bereiche lassen sich mit dem Lichtmikroskop und dem REM untersuchen. Wird eine elektrisch leitfähige Schicht wie Kupfer oder Platin verkapselt, kann in den Pinholes Kupfer galvanisch aufgewachsen werden. Die so entstandenen „Kupferpilze“ können mit dem Mikroskop erfasst werden [84,85]. Auch die stromlose galvanische Metallabscheidung von Nickel auf hoch p-dotiertem Siliziumsubstrat, mit anschließender lichtinduzierter galvanischer Abscheidung von Silber, wurde für die Füllung von Pinholes der Verkapselungsschicht und anschließender „Pilzbildung“ verwendet (Abbildung 14) [82]. Ein weiteres Verfahren für die Erkennung von Pinholes ist die selektive Oberflächen-funktionalisierung mit Fluoreszenzmarkern [83]. Die gezielte Markierung der Pinholes wurde durch das im Vergleich zur Passivierungsschicht hydrophobe Substrat erreicht. Durch Bestrahlung der Probe mit einer spezifischen Wellenlänge konnte die Emission der Marker und damit die Pinholes gut erkannt werden (Abbildung 14).

4.4.4 Testchips für die Bewertung der Verkapselung

Neben den zuvor vorgestellten Testmethoden werden auch Sensoren und Testchips für die Prüfung von Verkapselungsmaterialien eingesetzt. Um die Dichtigkeit von Gehäusen gegenüber Feuchte zu prüfen, werden integrierte Taupunktsensoren (Abbildung 12b) eingesetzt [45]. Mit integrierten Pirani-Sensoren kann in evakuierten Gehäusen die Leckrate mit sehr hoher Empfindlichkeit gemessen werden [86]. Für die Prüfung von Verkapselungen ohne Kavität werden Feuchtesensoren aus Polyimid und porösem Silizium oder Aluminium verwendet [87,88]. Weiterhin kommen Interdigitalelektroden für die Messung des Leckstroms und der Impedanz zum Einsatz [89]. Zudem befinden sich piezoresistive Sensoren für die Messung von mechanischen Spannungen, Ring-Oszillatoren, welche empfindlich auf kapazitive Veränderungen reagieren, und Dreifach-Leiterbahnen in Mäanderform für Polarisationsmessungen auf den Testchips [88]. Aber auch CMOS-Inverter, pn-Übergänge und Differenzverstärker werden zum Testen der Verkapselung verwendet [90]. Es ist geplant Testchips zu entwickeln, die zusätzlich zu den Strukturen für die Leckstrom und Impedanzmessung, auch Strukturen für die Durchführung von Durchbruchspannungs-, Uniformitäts-, Adhäsions- und Zelltests besitzen [91]. Dies würde dann Untersuchungen der Biostabilität und Biokompatibilität auf einem Chip ermöglichen.

4.4.5 Beschleunigte Testverfahren

Die Lebensdauer von Langzeitimplantaten muss, je nach Einsatzzweck, mehrere Monate bis zu mehrere Jahrzehnte betragen. Daher ist es nicht praktikabel, Echtzeittests für die Charakterisierung der Verkapselungsmaterialien zu verwenden. Um die Testzeit auf eine Dauer im Bereich von Stunden bis Wochen zu verkürzen, muss die Alterung der Verkapselung beschleunigt werden. Dies geschieht indem man die in der Praxis auftretenden Stressfaktoren wie mechanische Belastung, Vibration, elektrische Spannung, Feuchtigkeit oder Temperatur für den Test erhöht. In der Halbleiterindustrie werden von der JEDEC (Joint Electron Devices Engineering Council) standardisierte Tests wie Highly Accelerated Temperature And Humidity Stress Test (HAST), Thermal Shock oder Mechanical Shock durchgeführt, um die Lebensdauer von elektronischen Komponenten zu bestimmen. Für aktive Implantate sind diese Tests nur bedingt einsetzbar, da sich ihre Umgebungsbedingungen davon stark unterscheiden.

Implantate sind in der Praxis einem Elektrolyten (100 % Luftfeuchtigkeit), den im Betriebsfall auftretenden elektrischen Spannungen und den mechanischen Belastungen durch den Implantatträger sowie einer Temperatur von 37°C ausgesetzt. Wichtige Unterschiede zu „normalen“ Umgebungsbedingungen sind somit der Elektrolyt und die konstante Umgebungstemperatur. Der JEDEC-Test, welcher dem am nächsten kommt, ist der Autoclave-Test, welcher eine Lagerung des Prüflings in DI-Wasser bei 121°C und 2 bar Überdruck umfasst. Er dient zur Prüfung der Feuchte- und Korrosionsresistenz.

Für den beschleunigten Test von Implantaten sollte der Elektrolyt möglichst dem natürlichen Vorbild entsprechen, da sonst Reaktionen auftreten oder ausbleiben können, was zu einer Verfälschung des Testergebnisses führt. Üblich ist es eine isotonische Kochsalzlösung (0,9 % NaCl) oder phosphatgepufferte Saline (PBS) mit einem pH-Wert von 7,4 (entspricht dem Wert von Blut) zu verwenden [23,45,52,57]. Nicht berücksichtigt werden in diesem Fall oxidative Vorgänge, wie sie beispielsweise durch Wasserstoffperoxid verursacht werden können (Kapitel 4.4.1). Aber auch durch Enzyme, Zellen und Proteine verursachte Reaktionen und Ablagerungen bleiben unberücksichtigt. Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die Alterung der Verkapselung kann die Strömung des Elektrolyten haben. Sie beeinflusst die Diffusionsgeschwindigkeit von Stoffen von und zur Oberfläche der Verkapselung und kann somit die Geschwindigkeit der dort stattfindenden Reaktionen erhöhen oder verringern. Zusätzlich spielt es eine Rolle, ob der Elektrolyt fortlaufend erneuert wird oder nicht. Falls der Elektrolyt nicht erneuert wird, darf die Löslichkeitsgrenze von den bei der Materialalterung frei werdenden Stoffen nicht erreicht werden, da sonst der laufende Reaktionsmechanismus verändert wird oder zum Erliegen kommt. Elektrische Spannung wird verwendet, um die Korrosion von Metallen zu induzieren bzw. zu beschleunigen und deren Korrosionsrate zu bestimmen (Kapitel 4.4.2.). Die beschleunigte Alterung der Verkapselung wird im Allgemeinen durch eine Erhöhung der Elektrolyttemperatur bewirkt. Dabei sind bei der Verwendung des Elektrolyts Temperaturen von bis zu ca. 90°C üblich [45,52]. Bei höheren Temperaturen werden Autoklaven verwendet [36]. Aufgrund des apparativen Aufwands wird der Elektrolyt im Autoklaven nur selten fortlaufend erneuert oder gerührt [92].

Die Temperaturabhängigkeit von Fehlermechanismen lässt sich meist mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben [93,94]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (11)$$

wobei k die Ablaufgeschwindigkeit des Prozesses/Fehlermechanismus, A die für den Fehlermechanismus und die Testbedingung charakteristische Konstante, E_a die für den Prozessablauf notwendige Aktivierungsenergie in Elektronenvolt (eV), k_B die Boltzmann-Konstante ($8,6171 \times 10^{-5}$ eV/K) und T die Temperatur in Kelvin ist. Die Gleichung wurde beispielsweise verwendet, um die Aktivierungsenergie für die Ätzrate von Siliziumkeramik in verschiedenen Elektrolyten zu berechnen [36].

Das Verhältnis der Ablaufgeschwindigkeit eines Prozesses bei einer Prüftemperatur T_p zur Betriebstemperatur T_B lässt sich über den Beschleunigungsfaktor B ausdrücken:

$$B = \exp\left(\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_p}\right)\right) \quad (12)$$

Damit kann bei bekannter Aktivierungsenergie für die Lebensdauer der Verkapselung bei der Prüftemperatur, die Lebensdauer bei der Betriebstemperatur bzw. der Körpertemperatur von 37°C berechnet werden [45]. Die Abhängigkeit des Beschleunigungsfaktors von der Prüftemperatur ist für verschiedene Aktivierungsenergien in Abbildung 15 dargestellt. Da die Abhängigkeit des Beschleunigungsfaktors von der Aktivierungsenergie exponentiell ist, ist es wichtig diese möglichst genau zu bestimmen.

Die Prüftemperatur ist so zu wählen, dass der Fehlermechanismus im Vergleich zur Betriebstemperatur nicht verändert wird. Folgende Fehlerquellen können durch eine falsche Wahl der Prüftemperatur entstehen: unterschiedliche Temperaturausdehnungskoeffizienten der Materialien können zu mechanischen Spannungen führen (Spannungs-Riss-Korrosion [79]), Polymere ändern ihre Eigenschaften beim Über- bzw. Unterschreiten der Glasübergangstemperatur [95], zu hohe Temperaturen können den Aggregatzustand oder die Struktur von Materialien verändern und eine zu starke Beschleunigung des Fehlermechanismus kann die Kinetik der ablaufenden Reaktion verändern und sie beispielsweise in eine diffusionslimitierte Reaktion überführen [96].

Es kommt vor, dass mehrere voneinander unabhängige Fehlermechanismen die Lebensdauer eines Bauteils bestimmen. Dies erschwert die Auswertung des

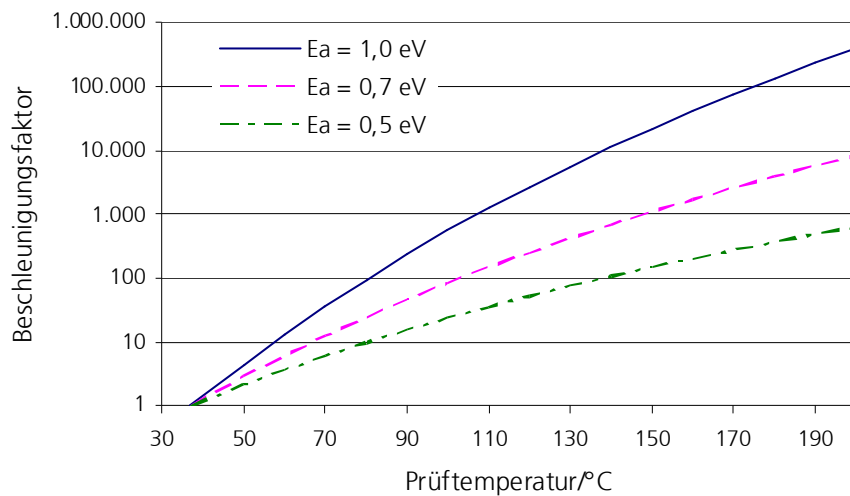


Abbildung 15 Beschleunigungsfaktor nach Arrhenius für verschiedene Aktivierungsenergien in Abhängigkeit der Prüftemperatur und der zugehörigen Betriebstemperatur von 37°C.

beschleunigten Testverfahrens, da je nach Temperaturbereich einer der Fehlermechanismen dominierend sein kann. Daher ist es wichtig die genaue Fehlerursache zu kennen, um die Ergebnisse unterscheiden zu können. Es gibt aber auch Ansätze, die zeigen, dass die Aktivierungsenergien der verschiedenen Fehlermechanismen durch eine effektive Aktivierungsenergie ersetzt werden kann, ohne bei gewöhnlichen Prüfbedingungen einen besonders großen Fehler zu machen [97].

Die temperaturbeschleunigte Alterung kann in sehr vielen Fällen effektiv für die Prüfung von Verkapselungen eingesetzt und mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Eine der wenigen Ausnahmen, die in der Praxis vorkommen und sich nicht entsprechend der Arrhenius-Gleichung verhalten, sind biologische Prozesse wie die Enzymreaktionen. Sie sind auf die im Körper herrschende Temperatur von 37°C optimiert.

5 Neue Verkapselungskonzepte für aktive Mikroimplantate

Bisher sind Verkapselungskonzepte erprobt, die auf hermetischen Gehäusen aus Titan oder Keramik basieren (Kapitel 1). Hier sollen nun neue Konzepte vorgestellt werden, die anhand der in Kapitel 2 vorgestellten Hypothese eine sichere Verkapselung von Mikroimplantaten erlauben, ohne auf großvolumige hermetische Gehäuse angewiesen zu sein.

5.1 Implantatdesign

Für das Implantatdesign sind eine Vielzahl von Aspekten zu berücksichtigen. Wesentliche Punkte, die auch die Verkapselung von Implantaten betreffen, sind im Folgenden aufgeführt.

Oberflächeneigenschaften

Für Implantate, die ein Leben lang im Körper verbleiben sollen, ist eine möglichst gute Integration in die Umgebung des menschlichen Körpers wünschenswert. Daher sollte die Implantatoberfläche aus bioaktivem Material – wie Bioglas – (Kapitel 3.2.2) beschichtet sein, um eine Bindung mit dem Körpergewebe zu bilden. Dies steht im Widerspruch zu dem Ziel, das Implantat bei auftretenden Komplikationen möglichst einfach wieder aus dem Körper entfernen zu können. Für die Sensor- oder Aktorbereiche des Implantats, welche beispielsweise für Druck- oder amperometrische Messungen sowie zur Elektrostimulation verwendet werden, muss die Bildung einer Gewebekapsel (Kapitel 3.1.1) oder die Entstehung von Ablagerungen durch geeignete Materialwahl und Oberflächenfunktionalisierung möglichst unterbunden werden. Um das Ausmaß der Fremdkörperreaktion zu minimieren, ist es vorteilhaft das Oberflächen- zu Volumenverhältnis des Implantats klein zu halten.

Formgebung

Die Form des Implantats darf keine Ecken und Kanten aufweisen, die zur Schädigung von Gewebe führen könnten, und sollte sich möglichst gut dem Körper anpassen. Zudem ist sie möglichst so zu wählen, dass die Implantation mit einem minimal-invasiven Eingriff erfolgen kann und es möglich ist, das Implantat im Körper zu fixieren. Außerdem muss das Implantat die für den Einsatz und die Implantation notwendige Stabilität aufweisen.

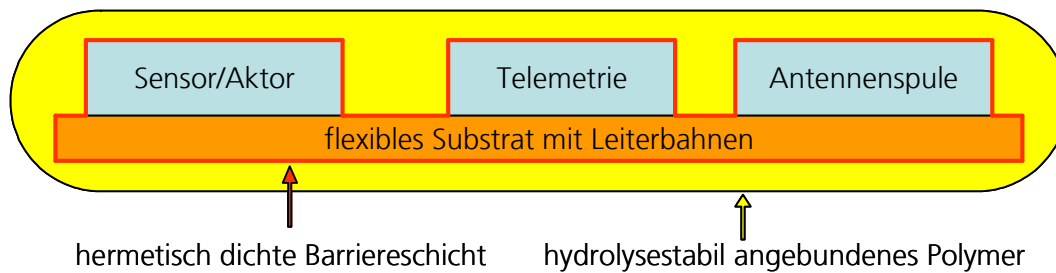


Abbildung 16 Funktionaler Aufbau eines Mikroimplantats mit zweilagiger Verkapselung.

Energieversorgung

Die Energieversorgung für Langzeitimplantate per Batterie ist großvolumig und negiert dadurch die Vorteile einer gehäusefreien Verkapselung. Vorteilhafter ist der Einsatz von Spulen, um die Implantate per magnetischem Feld mit Energie (Kapitel 4.2) zu versorgen, wie dies auch bei Cochleaimplantaten geschieht [47]. Durch die drahtlose Energieversorgung entfallen zudem die sonst nötigen chirurgischen Eingriffe für die Batteriewechsel.

Verkapselungsmaterial

Das Verkapselungsmaterial muss biokompatibel sowie biostabil sein und ist entsprechend der Funktion des Implantates zu wählen. Die Verkapselung darf durch den Implantationsvorgang nicht beschädigt werden und muss wie das ganze Implantat sterilisierbar sein (Kapitel 3.3).

5.2 Verkapselungskonzept für Mikroimplantate

Der funktionale Aufbau eines Mikroimplantates ist in Abbildung 16 dargestellt. Das Implantat besteht aus den drei Funktionsblöcken Sensor/Aktor, Telemetrie und Antennenspule. Je nach den Anforderungen an die Sensor/Aktor-Größe des Implantats kann der Sensor/Aktor-Block mit der Telemetrie in einem IC untergebracht werden. Die Antennenspule wird in der Regel wegen des hohen Platzbedarfs nicht auf dem Chip integriert, sondern über das flexible Substrat angebunden. Die ICs werden als Die mit dem Substrat verbunden und sind standardmäßig verkapselt. Bei CMOS ICs ist es üblich, eine Verkapselung mit Siliziumoxid und Siliziumnitrid (obere Schicht) durchzuführen. Diese Verkapselung ist allerdings nicht langzeitstabil (Kapitel 3.2.2). Zudem sind die Bondpads, wie auch die Seitenflächen und die Rückseite des Dies naturgemäß unbeschichtet. Die Spule wird meist aus Gold gefertigt, da es korrosionsstabil ist, sich gut galvanisch abscheiden lässt und eine hohe Leitfähigkeit

besitzt, die proportional zur Güte der Spule ist. Das flexible Substrat wird meist aus Polyimid (Kapitel 4.3.3) gefertigt. Die sich darauf befindenden Leiterbahnen sind oft aus Gold¹. Neben der Flexibilität des Polyimids ist die hohe Temperaturstabilität von ca. 300 bis 400 °C und der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient von 3 ppm/K für die weitere Prozessierung des Substrats von Vorteil². Für die Verbindung der ICs mit dem Substrat werden deren Alu-Bondpads mit Gold beschichtet und per Flip-Chip-Verfahren mit den Leiterbahnen auf dem Substrat verbunden. Die Goldbeschichtung der Alu-Bondpads sorgt für die nötige Bondbarkeit und verhindert die Bildung eines galvanischen Elements bei Elektrolytkontakt. Um die Dies und das Substrat zu schützen und die Kontakte sowie die Goldleiterbahnen elektrisch zu isolieren, wird eine dünne, hermetisch dichte, elektrisch nicht leitende und biostabile Schicht abgeschieden, welche das Implantat konform beschichtet (*erste Verkapselungslage*). Zusätzlich wird ein biostabiles Polymer aufgebracht (*zweite Verkapselungslage*), das hydrolysestabil an der ersten Lage haftet. Damit sind die Kriterien der *zweilagigen Verkapselung* erfüllt (Kapitel 2).

5.2.1 Materialien für die erste Verkapselungslage

Materialien, die für die erste Verkapselungslage prinzipiell in Frage kommen, sind in Tabelle 9 gelistet. Da die Schicht hermetisch (Abschnitt 4.3.1, Abbildung 9) und elektrisch nicht leitend sein soll, werden nur Keramiken berücksichtigt. Dabei ist eine amorphe Kristallstruktur vorteilhaft, um die Diffusion entlang von Korngrenzen auszuschließen. Die elektrisch isolierende Wirkung des Materials ist wichtig, da sonst die Kontakte und Leiterbahnen des Implantats kurzgeschlossen werden. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die hochkonforme Abscheidbarkeit des Materials. Dadurch, dass die Beschichtung am aufgebauten Implantat erfolgt, muss dieses von allen Seiten beschichtet werden. Dabei kommen auch Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen wie die galvanisch abgeschiedene Spule vor. Weiterhin darf die Schicht keine Defekte aufweisen. In der Halbleiterindustrie werden Verfahren wie Sputtern, Aufdampfen, Galvanik und chemische Gasphasen-Abscheidung (CVD) verwendet, um Schichten abzuscheiden. Das Sputtern und Aufdampfen sind gerichtete Prozesse und deshalb

¹ Um Gold physikalisch abzuscheiden wird eine Haftschrift mit optionaler Diffusionsbarriere benötigt. Bei galvanischer Abscheidung ist eine Saatschicht nötig.

² Polyimid-2600-Serie von HD MicroSystems

Material	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	DLC	SiC
biokompatibel	ja	ja	ja	ja	ja	ja
biostabil	ja	ja	ja	ja	ja	ja
chemisch inert	+	++	++	++	++	++
wasserdampf- undurchlässig	ja	ja	ja	ja	ja	ja
hochkonform abscheidbar (ALD)	ja [101]	ja [102]	ja [103]	ja [104]	nein, PECVD [46]	nein, PECVD [35]
Prozess- temperatur <300°C	ja	ja	ja	ja	nein, >400°C kristallin	ja
elektrisch leitfähig	nein	nein	nein	nein	nein	nein
Bandlücke/eV	8,8 [105]	3,5 [105]	4,4 [105]	5,8 [105]	~2 amorph	2,9 [106]
Kristall- struktur	amorph	<150°C amorph	<300°C amorph	krist.	amorph oder krist.	amorph

Tabelle 9 Übersicht zu Materialien, die aufgrund ihrer Biokompatibilität, Biostabilität und Hermetizität für die erste Verkapselungslage in Frage kommen.

nicht geeignet. Mit galvanischen Verfahren lassen sich nur Metalle abscheiden. CVD ermöglicht es bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen (LPCVD bei 900°C) konforme Schichten abzuscheiden. Dies würde aber CMOS Bauteile (max. 400°C) und das flexible Substrat aus Polyimid (max. 300°C) schädigen. Der CVD-Prozess mit Plasmaunterstützung erlaubt es Schichten bei 300°C abzuscheiden – allerdings bei deutlich schlechterer Konformität. Eine besondere Form der CVD ist die Atomlagenabscheidung (ALD). Hierbei werden die reaktiven Gase abwechselnd dem Substrat zugeführt, wobei sich durch die selbstlimitierende Reaktion der Gase Monolage für Monolage aufbaut. Der Prozess zeichnet sich durch hochkonforme defektfreie Schichten aus und kann auch bei Aspektverhältnissen >1000 verwendet werden [98,99]. Die meisten Materialien lassen sich mit ALD unter 300°C und Al₂O₃ sogar bei 33°C abscheiden [100]. Nachteilig am ALD-Prozess sind die geringen Abscheideraten von ca. 100 nm pro Stunde, die aber durch die Möglichkeit der Batch-Prozessierung kompensiert werden können.

Da es für SiC und DLC keinen ALD-Prozess gibt, scheiden diese aus und es kommen nur noch Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ und Ta₂O₅ für die erste Verkapselungslage in Betracht. ZrO₂

ist aufgrund seiner kristallinen Struktur ungünstig, kann aber mit Al_2O_3 als Nanolaminat abgeschieden werden. Das amorphe Al_2O_3 verhindert die Diffusion entlang der Korngrenzen des ZrO_2 und verbessert somit den Korrosionsschutz gegenüber einer reinen ZrO_2 -Schicht [107,108]. TiO_2 lässt sich nur bei niedrigen Temperaturen und einer damit einhergehenden schlechten Reinheit in amorpher Form abscheiden. Deshalb ist es wie ZrO_2 nur als Laminat mit Al_2O_3 als Schutzschicht geeignet [109]. Al_2O_3 ist nur in nicht korrosiven Lösungen als Schutzschicht einsetzbar, in 3,5 % Kochsalzlösung hingegen löst es sich langsam auf [109]. Ta_2O_5 ist chemisch inert (Kapitel 3.2.2) (es wird nur von HF geätzt) und lässt sich in amorpher Form abscheiden. Auch in 0,1-molarer Salzsäure (pH 1) wurde mit ALD abgeschiedenes Ta_2O_5 erfolgreich als Passivierungsschicht eingesetzt [109]. Daher scheint Ta_2O_5 sehr gut als Material für die erste Verkapselungsebene geeignet zu sein. Al_2O_3 ist aufgrund seiner großen Bandlücke und seiner amorphen Struktur in Kombination mit den chemisch stabileren Oxiden TiO_2 , ZrO_2 und Ta_2O_5 von Interesse.

5.2.2 Materialien für die zweite Verkapselungslage

Für die zweite Verkapselungsebene kommt vor allem Parylene C und Silikon in Frage (Tabelle 10) (Kapitel 4.3.3.). Polyimid und LCP werden hingegen kaum zur Verkapselung eingesetzt. Dies liegt vor allem an der Prozessierbarkeit: Polyimid kann mit einem Lösungsmittel durch Spin-coaten aufgebracht werden und wird dann bei 350 °C ausgehärtet. Dabei schrumpft die Schichtdicke allerdings um ca. 50 % und es entstehen Schichtspannungen. Die Verarbeitung von LCP (TG 300 °C) und Polyimid (TG 360 °C) im Spritzgussverfahren muss bei hohen Temperaturen bzw. Drücken (>100 bar) erfolgen und ist somit für druck- oder temperaturempfindliche Aufbauten ungeeignet. Durch Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen werden die Anforderungen an Temperatur- und Druckstabilität noch einmal verschärft.

Die Verarbeitung von Parylen C und Silikon stellt hingegen deutlich geringere Anforderungen. Parylene C kondensiert im Vakuum bei Raumtemperatur aus der Dampfphase. Dies ermöglicht eine konforme Beschichtung mit Schichtdicken von wenigen Nanometern bis zu hundert Mikrometern. Durch den gegebenen homogenen Abscheidungsprozess ist es nicht möglich, Parylene C zur Formgebung einzusetzen. Die Haftung von Parylene C zum Implantat muss mit einer Oberflächenfunktionalisierung mit Silan oder Sauerstoffplasma verbessert werden [110,111]. Durch das Autoklavieren

	Parylene C¹	Silikon²
biostabil	ja	ja
biokompatibel	ja	ja
Haftkraft	+	++
E-Modul/MPa	2700	1,8
Streckgrenze/%	2,9	100
Glasübergangs- temperatur/°C	-	<-100
Wärmeausdehnung/(ppm/K)	35	310
Viskosität/(Pa·s)	fest	3,9
Beschichtungsverfahren	Dampfphasen- kondensation	Spin-coaten, Tauchen, Gießen
Aushärten	kondensiert bei Raumtemperatur	Raumtemperatur bis 150°C
Wasseraufnahme/%	<0,1	0,1
WVTR³ / $\left(\frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot d} \right)$	0,08	170

¹Speciality Coating Systems; ²Sylgard 184, Dow Corning (Ist weit verbreitet und besitzt sehr ähnliche Eigenschaften wie das medizinisch zugelassene Silikon Med-6015 von Nusil.); ³Wasserdampfdurchlässigkeit.

Tabelle 10 Übersicht zu den Eigenschaft von Materialien, die für die zweite Verkapselungslage in Frage kommen.

reduziert sich die Dehngrenze von Parylene C stark, was vor allem bei flexiblen Implantaten negative Auswirkungen haben kann [110].

Silikonbeschichtungen lassen sich durch Spin-coaten, Tauchen, Gießen und Spritzguss aufbringen. Besonders das Tauchen und Gießen lässt sich sehr einfach durchführen und erlaubt eine flexible Formgebung. Wichtig ist dabei ein Evakuierungsschritt vor dem Aushärten des Silikons, um einen blasenfreien Verguss sicherzustellen. Die Aushärtung des Silikons kann, je nach Vernetzungsart, durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit oder Temperatur erfolgen [10]. Die Haftung von Silikon auf Oxiden ist oft gut und kann für andere Materialien durch Silanisierung oder Plasmabehandlung stark verbessert werden [112].

Es wurde gezeigt, dass Silikon auch bei Lagerung in kochender Pufferlösung bei unterschiedlichen pH-Werten über lange Zeit seine Bondstärke behält [50,113]. Die mechanischen Eigenschaften von Silikon verändern sich bei Lagerung in Salzlösung bei

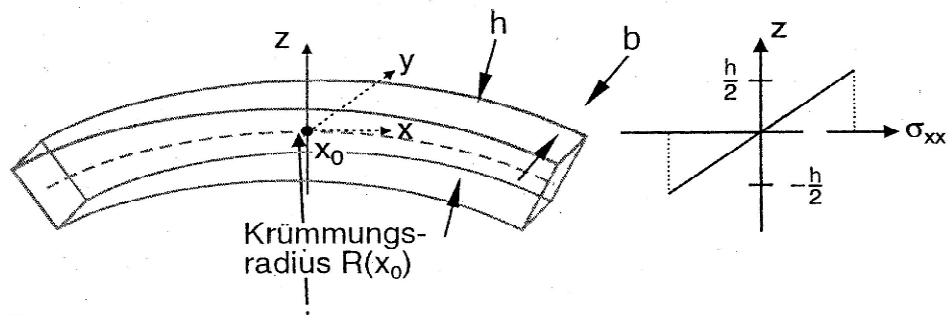


Abbildung 17 Verlauf der im Biegebalken auftretenden Spannung σ . Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der neutralen Faser.

hohen Temperaturen sowie in vivo nur wenig [52,114]. Durch sein kleines E-Modul übt Silikon geringen mechanischen Stress auf das Implantat aus und vermindert eventuell auftretende mechanische Spannungen zwischen menschlichem Körper und Implantat.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR) von Silikon ist wesentlich größer als von Parylene. Da der Schutz der zweiten Verkapselungslage auf der hydrolysestabilen Verbindung zur Implantatoberfläche beruht, welche die Kondensation von Wasser verhindert und damit vor Korrosion schützt (Kapitel 2), ist dies nicht entscheidend [115]. Die bessere Haftung sowie Biostabilität und die Möglichkeit zur Formgebung lassen Silikon als bevorzugtes Material für die zweite Verkapselungslage erscheinen.

5.2.3 Flexibilität der zweilagigen Verkapselung

Die mit der zweilagigen Verkapselung erreichbare Flexibilität des Implantats lässt sich mit Hilfe des Modells für einen Biegebalken abschätzen (Abbildung 17). Die maximale Dehnung ϵ bzw. Spannung wirkt an der Oberfläche mit dem Abstand $h/2$ zur neutralen Faser und ergibt sich für einen Krümmungsradius R zu [116]:

$$\epsilon = \frac{h/2}{R}. \quad (13)$$

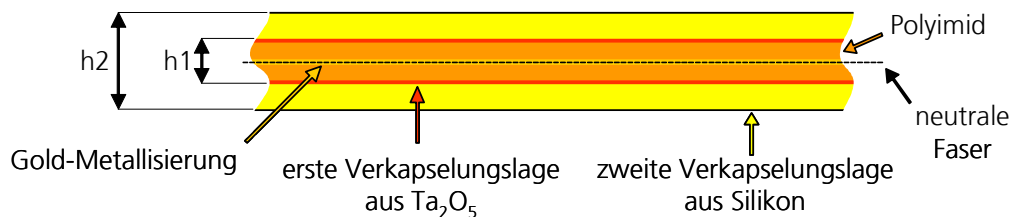


Abbildung 18 Aufbau des flexiblen Substrats eines Implantates mit Metallisierung und zweilagiger Verkapselung.

Material	Streckgrenze/%	Bruchdehnung/%	E-Modul/GPa	Prozess	Quelle
Ta ₂ O ₅		10 - 50	140	anodisch	[117], [118]
Al ₂ O ₃		0,1 - 1	122	anodisch	[117], [118]
Si ₃ N ₄		2	290	LPCVD	[119]
Silizium	0,7	0,7	169	einkristallin	[120]
Gold	0,1		54	Aufdampfen	[121]
Polyimid	4	70	8,45	Vernetzung	[62]
Parylene C	2,9		2,7	Polymerisation	Tabelle 10
Silikon	100		0,0018	Vernetzung	Tabelle 10
*wurde anhand der Aktivierungsenergie berechnet					

Tabelle 11 Übersicht zu den mechanischen Eigenschaften einer Anzahl von Materialien, die für den Aufbau von Mikroimplantaten Verwendung finden.

Eine Übersicht zu den mechanischen Eigenschaften von Materialien, die für den Aufbau von Mikroimplantaten verwendet werden, ist in Tabelle 11 zu finden. Die Bruchdehnung für Ta₂O₅ ist mit 10 % sehr groß und rührt daher, dass es eine für keramische Materialien ungewöhnlich große plastische Verformung zulässt. Generell sind keramische Materialien spröde und lassen nur elastische Verformung zu [122]. Die Flexibilität des Substrats wird durch die Streckgrenze des Materials und seine Lage im Schichtaufbau des Implantates bestimmt. Da die Streckgrenze von Gold, welches für die Metallisierung verwendet wird, sehr gering ist, ist es günstig diese Schicht mittig im Substrataufbau zu integrieren (Abbildung 18). Durch den symmetrischen Aufbau des Substrates verläuft dort die neutrale Faser und die Dehnung der Metallisierung bleibt entsprechend gering. Bei dem Einsatz von Al₂O₃ (Streckgrenze 0,1 %) in der ersten Verkapselungsebene darf bei einem Krümmungsradius R von 1 cm die Dicke h₁ des Substrates 20 µm betragen. Ersetzt man das Al₂O₃ durch Ta₂O₅, erhöht sich die Streckgrenze auf 1 % (1/10 der Bruchdehnung), welches einen Krümmungsradius von 1 mm oder eine Erhöhung von h₁ auf 200 µm erlaubt. Die Streckgrenze für die zweite Verkapselungsebene aus Silikon beträgt 100 %. Es ist nicht möglich mit diesem Wert den Krümmungsradius zu berechnen, da dies eine Stauchung um 100 % impliziert und somit die Länge der Implantatunterseite auf null verkürzen würde. Dies macht deutlich, dass die Streckgrenze nur bei kleinen Werten ungefähr der Stauchgrenze entspricht. Die Stauchgrenze für Silikon liegt im Bereich von 40 %. Dies würde für R=1 cm bzw.

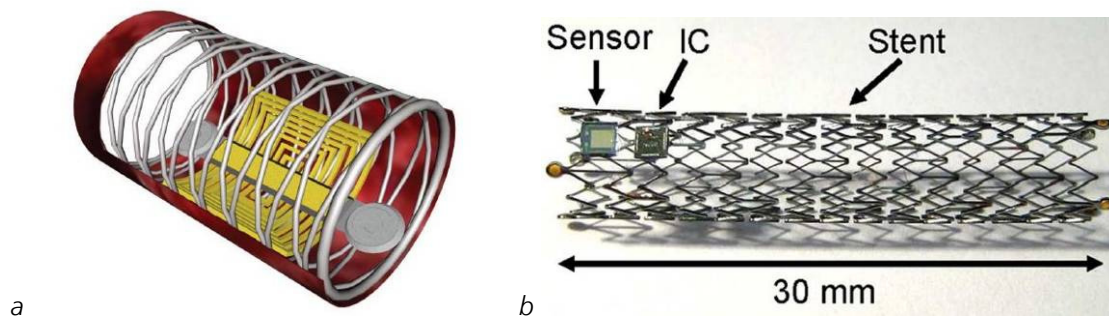


Abbildung 19 Mit einem Stent kombinierte Drucksensorimplantate: a) Flussmessung mit zwei Druckmesszellen [123], b) Stent wird als Antenne für die Telemetrie verwendet [68].

$R = 1\text{ mm}$ einer Substratstärke h von 8 mm bzw. $800\text{ }\mu\text{m}$ entsprechen. Damit bietet der in Abbildung 18 gezeigte Substrataufbau das Potential für ein hochflexibles Implantat mit einem zugfesten Polyimidkern.

5.2.4 Verkapselungskonzept für ein Drucksensorimplantat

Katheter mit integrierten Drucksensoren werden in der Medizin schon seit vielen Jahren für die Messung des Blutdrucks eingesetzt [124]. Während dieser Zeit hat sich die Blutdrucküberwachung bis zu telemetrischen Drucksensorimplantaten weiterentwickelt [15,125].

Verengte Gefäße führen zu Bluthochdruck und erfordern teilweise die Implantation eines Stents. Daher bietet es sich an, ein Drucksensorimplantat mit einem Stent zu kombinieren. Weitere Vorteile liegen in den für Stents erprobten Implantationsprozeduren und der Fixierung des Drucksensorimplantats durch den Stent. So wurde ein Stent mit zwei Druckmesszellen versehen, um über die Druckdifferenz den Blutfluss zu messen (Abbildung 19). Ein weiteres Drucksensorimplantat benutzt den Stent als Antenne für die Kommunikation mit einer Frequenz von $2,4\text{ GHz}$ (Abbildung 19). Die hohe Frequenz ermöglicht es, den Sensor auch in 1 m Entfernung auszulesen. Nachteilig ist die dadurch entstehende hohe Leistungseinkoppelung ins Gewebe, welche den Dauerbetrieb des Sensors auf ca. 5 min beschränkt [67].

Eine Skizze für ein telemetrisch betriebenes Drucksensorimplantat, welches entsprechend dem zuvor vorgestellten flexiblen Verkapselungskonzept (Kapitel 5.2) an einem Stent fixiert ist, ist in Abbildung 20a zu sehen. Das flexible Substrat aus Polyimid ermöglicht, dass sich die Spule für die Telemetrie an die Krümmung des Stents anpassen kann (Kapitel 5.2.3). Die Länge des Stents von ca. 3 cm und mehr sowie ein Durchmesser von mindestens 6 mm erlauben einen großen Spulendurchmesser. Die

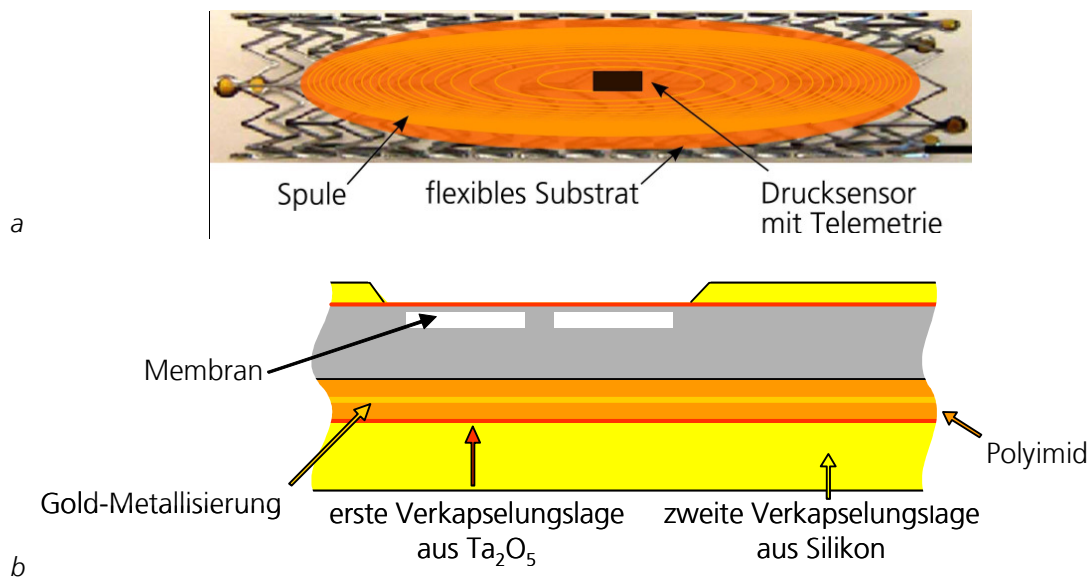


Abbildung 20 a) Stent in Kombination mit einem flexiblen Drucksensorimplantat. b) Querschnitt der Verkapselung im Bereich der Drucksensormembranen.

Kommunikation kann daher durch ein niederfrequentes Nahfeld (100 kHz bis 50 MHz) erfolgen. Dies beschränkt die Übertragungsstrecke auf einen Bereich von 10 cm, aber ist dafür unkritisch bezüglich der Leistungseinkopplung ins Gewebe [5,15].

Die mechanischen Eigenschaften der Verkapselung sind bei Drucksensoren entscheidend, da sie die Auslenkung der Membran und damit das Messergebnis beeinflussen. Die erste Verkapselungslage besteht aus einer keramischen Schicht (Ta₂O₅) und die zweite Verkapselungslage aus Silikon. Keramiken wie Siliziumnitrid haben sich in der Mikrosystemtechnik als Material für Drucksensormembranen bewährt und weisen eine hohe Zyklenfestigkeit auf [126,127]. Silikon nimmt ca. 0,1 % Wasser auf und ändert dadurch seine mechanischen Eigenschaften, zudem kriecht es [128]. Daher ist Silikon als Verkapselungsschicht für die Drucksensormembran nicht geeignet und die erste Verkapselungslage wird als alleinige Schutzschicht für die Membran verwendet (Abbildung 20b).

5.2.5 Auswirkung der ersten Verkapselungslage auf die Drucksensormembran

Eine REM-Aufnahme von Druckdosen sowie ein Druckdosen-Querschnitt, ist in Abbildung 21 zu sehen. Durch die Abscheidung der ersten Verkapselungslage erhöht sich die Membrandicke von 1 µm auf 1,1 µm. Die Auswirkung der Dickenänderung auf

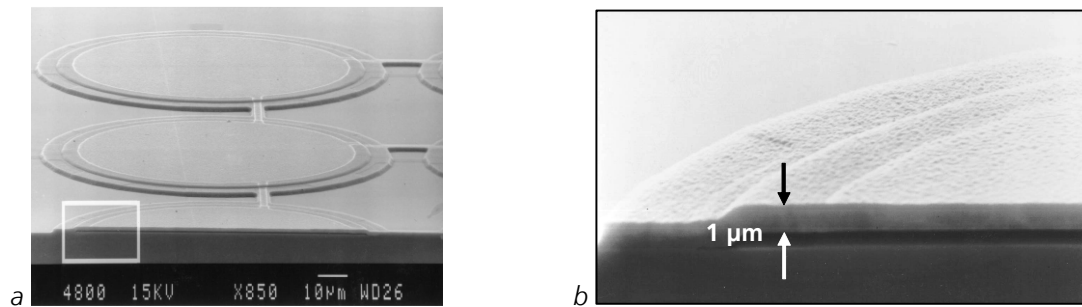


Abbildung 21 a) REM-Aufnahme der Druckdosen eines kapazitiven Drucksensors. b) Die Vergrößerung des in a) markierten Bereichs zeigt den Querschnitt einer Druckdose.

die Durchbiegung der Membranmitte w lässt sich mit dem Modell für eine fest eingespannte, runde Platte abschätzen [129]:

$$w = \frac{12Pr^4}{64Eh^3(1-\nu^2)}, \quad (14)$$

wobei P der Druck, r der Membranradius, E das Elastizitätsmodul, h die Membrandicke und ν die Poissonzahl ist. Somit würde die von der ersten Verkapselungslage verursachte Schichtdickenerhöhung von 10 % die Abhängigkeit der Membrandurchbiegung vom Druck um 25 % reduzieren, wenn man alle anderen Parameter als konstant annimmt.

Zur genaueren Überprüfung der Auswirkung der ersten Verkapselungslage wurde die Durchbiegung von Druckdosen vor und nach der Beschichtung mit 100 nm Ta_2O_5 ¹ mit einem optischen Interferometer (Photomap 3D von Fogale) bei unterschiedlichen Drücken vermessen. Die Messpunkte zeigen, wie in Gleichung (14) beschrieben, eine lineare Abhängigkeit vom Druck (Abbildung 22). Anhand der Steigung, der zu den Messpunkten gehörigen Regressionsgeraden, ergibt sich für die beschichtete Membran eine im Vergleich zur unbeschichteten Membran um 19 % verringerte Druckabhängigkeit der Durchbiegung. Dieser Wert ist etwas kleiner als die vorherige Abschätzung ergeben hat. Eine Reduzierung der Druckempfindlichkeit in dieser Größe lässt sich leicht durch eine Veränderung der Druckdosengeometrie oder durch die Verstärkungseinstellung der integrierten Ausleseschaltung des Drucksensors

¹ Die Beschichtung erfolgte freundlicherweise von Oxford Instruments per ALD. Als Precursor wurden T-Butylimidotris(dimethylamido)tantalum(V) (TBTMET) und O_2 -Plasma verwendet.

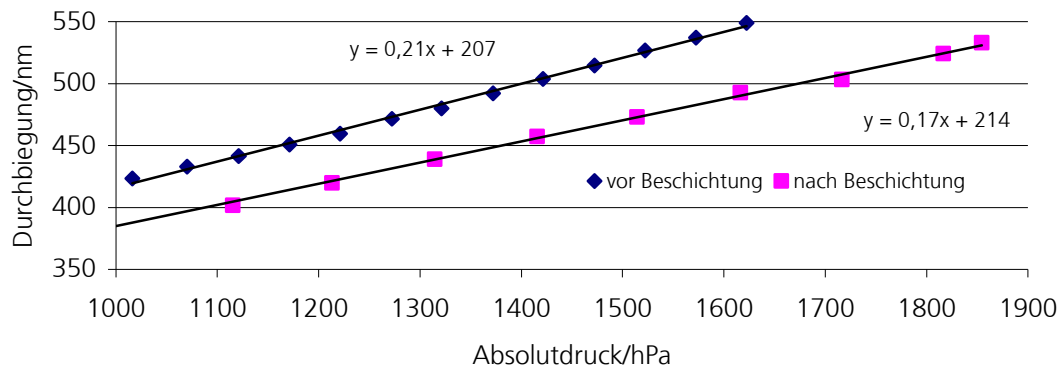


Abbildung 22 Durchbiegung der Membranmitte in Abhängigkeit des Drucks vor und nach der Beschichtung mit 100nm Ta_2O_5 . Zu den Messpunkten sind die Regressionsgeraden mit Gleichung dargestellt.

kompensieren. Die erste Verkapselungslage kann somit für die Passivierung der Sensormembranen verwendet werden.

6 Testverfahren für die Charakterisierung von Verkapselungsmaterialien

Im Folgenden werden Testverfahren vorgestellt, die es auf einfache Weise erlauben abzuschätzen, ob ein Material die Kriterien für eine erfolgreiche Verkapselung (Kapitel 2) erfüllt und somit für die Passivierung von Mikroimplantaten geeignet ist oder nicht. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Material die notwendige Biokompatibilität besitzt, da sonst eine Verwendung als Verkapselungsmaterial nicht möglich ist. Die Testverfahren umfassen einen Test auf Biostabilität (Kapitel 6.1), einen Pinholetest (Kapitel 6.2), einen Adhäsionstest (Kapitel 6.3) und eine Prüfung durch einen Verkapselungstestchip (Kapitel 6.4).

Der beschleunigte Biostabilitätstest wird zuerst durchgeführt, da er zeigt, ob das Material in einer Elektrolytlösung, welche die Umgebungsbedingungen am Implantationsort simuliert, stabil ist oder ob es sich verändert. Falls sich das Material verändert, muss geprüft werden inwieweit die Änderungsrate der erwartenden Lebensdauer genügt. Der Pinholetest prüft das Material auf Dichtigkeit sowie Leckströme und zeigt Defekte der Verkapselungsschicht an. Das Auftreten von Defekten wird hauptsächlich von den Parametern des Abscheideprozesses sowie der Substratoberfläche und der Substratgeometrie beeinflusst. Der Adhäsionstest untersucht die Haftkraft der Verkapselung zu dem Substrat. Dies ist insbesondere für die zweite Verkapselungslage wichtig (Kapitel 2). Der Verkapselungstestchip ermöglicht schließlich die Prüfung der Verkapselung mit einem Chip, der die typische Oberfläche und Struktur eines ASICs aufweist.

6.1 Test auf Biostabilität

Bei dem Test auf Biostabilität werden mit dem Verkapselungsmaterial beschichtete Proben in einem Elektrolyten gelagert. Der Elektrolyt spiegelt die Umgebungsbedingungen wieder, die am Implantationsort im Körper herrschen (Kapitel 3.2). Meist wird dafür 0,9 % NaCl-Lösung oder PBS verwendet (Kapitel 4.4). Eine beschleunigte Alterung des im Elektrolyten gelagerten Materials kann durch die Erhöhung der Elektrolyttemperatur erreicht werden (Kapitel 4.4.5). Die durch die Lagerung verursachte Änderung der Proben wird durch eine Analyse mit dem optischen Mikroskop oder dem REM bestimmt.

6.1.1 Lagerung im Elektrolyten

Um einen ersten Eindruck von der Auswirkung eines Elektrolyten auf CMOS-Chips zu bekommen, wurden kapazitive Drucksensoren mit integrierter Ausleseschaltung (TIDN) (Abbildung 23) in PBS mit Calcium und Magnesium bzw. isotonischer Salzlösung gelagert. Die Chips wurden zur besseren Handhabung mit Epoxid auf Kunststoffplättchen geklebt und dann in ein Becherglas mit dem Elektrolyten getaucht. Das Becherglas wurde mit einem Schraubdeckel verschlossen und über ein Wärmebad temperiert.

Abbildung 24 zeigt Mikroskopaufnahmen von Drucksensoren, die bei Raumtemperatur, 37°C und 85°C für eine Dauer von 24 Tagen gelagert wurden. Bei den Chips, die bei Raumtemperatur gelagert wurden, sind bis auf leichte Salzablagerungen auf den Druckdosen (Abbildung 24b) keine Veränderungen zu erkennen. Die Lagerung bei 37°C hat zu einer starken Korrosion der Aluminium-Bondpads geführt (Abbildung 24c); die Druckdosen sind unverändert. Durch die Lagerung bei 85°C wurden die Bondpads vollständig aufgelöst und das darunter liegende Oxid kam zum Vorschein. Die an das Pad anschließenden Leiterbahnen wurden angegriffen und die Druckdosen wurden teilweise beschädigt (Abbildung 24e, 23f). Anhand der Ergebnisse zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der Aluminiumkorrosion. Weiterhin hängt die Korrosion von der NaCl-Konzentration und dem pH-Wert ab [130,131] (siehe auch Kapitel 7.2.1).

Die Korrosion des Aluminiums konnte durch die Lagerung der Chips deutlich gezeigt werden. Die Passivierung aus Siliziumnitrid wurde bei einer Elektrolyttemperatur von 85°C ebenfalls beschädigt und bestätigt damit die begrenzte Eignung als Verkapselungsmaterial für Langzeitimplantate.

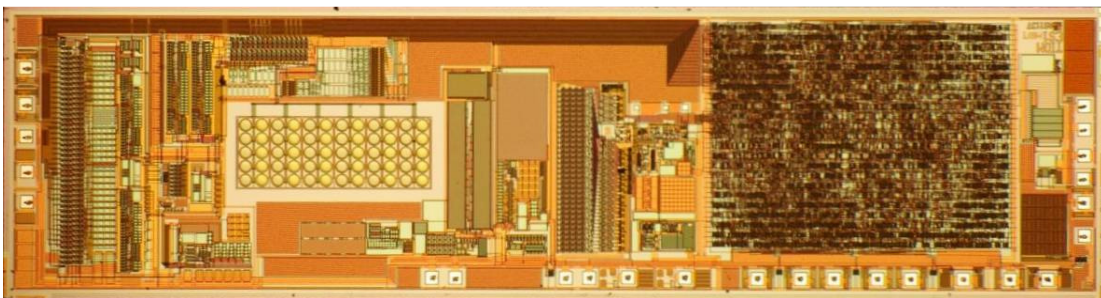


Abbildung 23 Kapazitiver Drucksensor mit integrierter Ausleselektronik und Telemetrie (9,4 mm x 2,5 mm) vor Lagerung im Elektrolyten. Die dunklen Bereiche auf den Bondpads stammen von der Kontaktierung mit einem Waferprober.

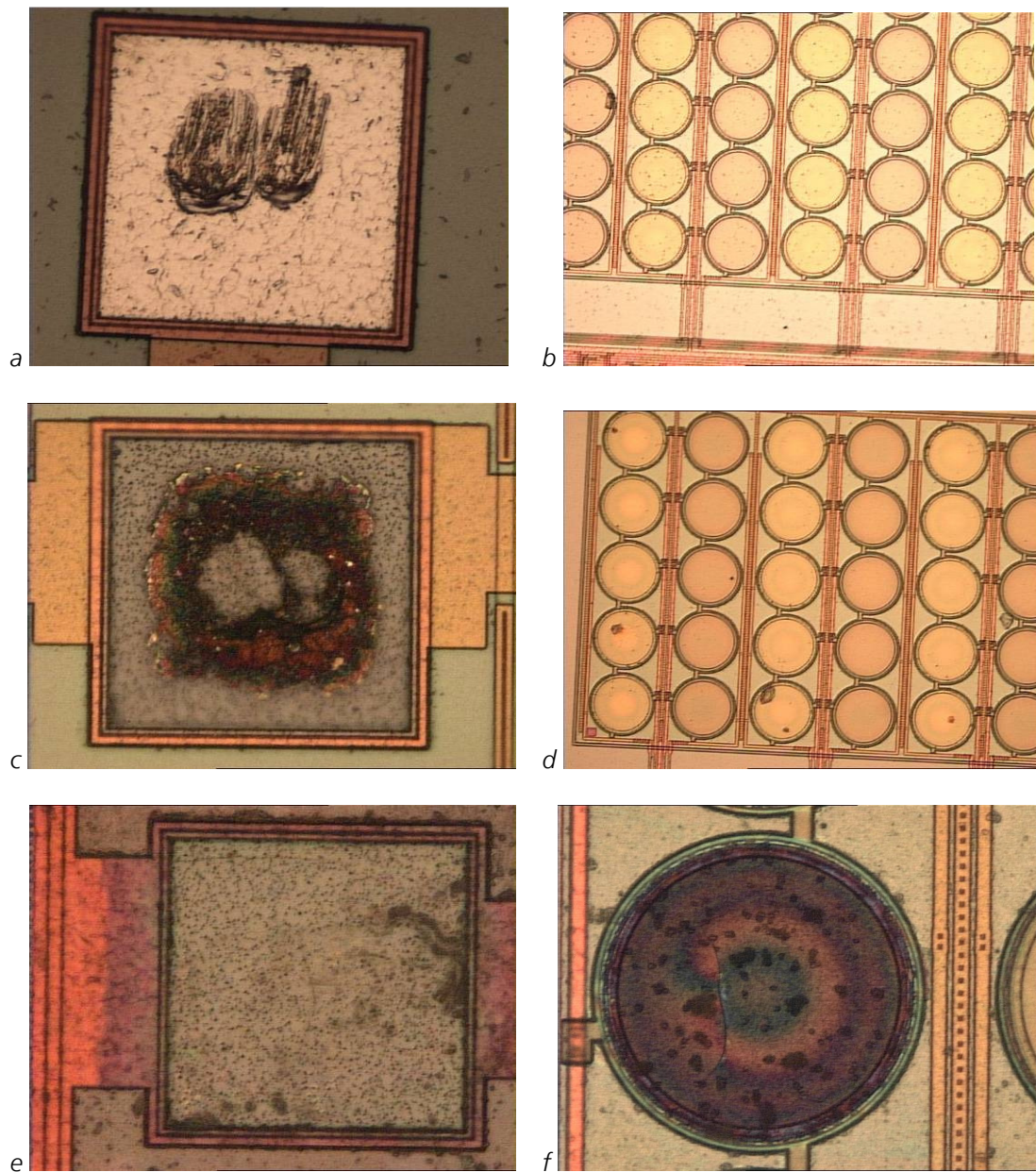


Abbildung 24 Die Mikroskopaufnahmen zeigen Ausschnitte von Drucksensorchips (Abbildung 23) nach 24-tägiger Lagerung im Elektrolyten bei unterschiedlichen Temperaturen: a) und b) bei Raumtemperatur, c) und d) bei 37°C sowie e) und f) bei 85°C.

6.1.2 Lagerung im Autoklaven

Um die Alterung der Passivierung und anderer langsam korrodierender Materialien innerhalb von Stunden oder weniger Tage untersuchen zu können, muss ein stark beschleunigtes Prüfverfahren angewandt werden (Kapitel 4.4.5). Zu diesem Zweck wurde ein Versuchsaufbau mit Autoklav entwickelt (Abbildung 25). Der Autoklav

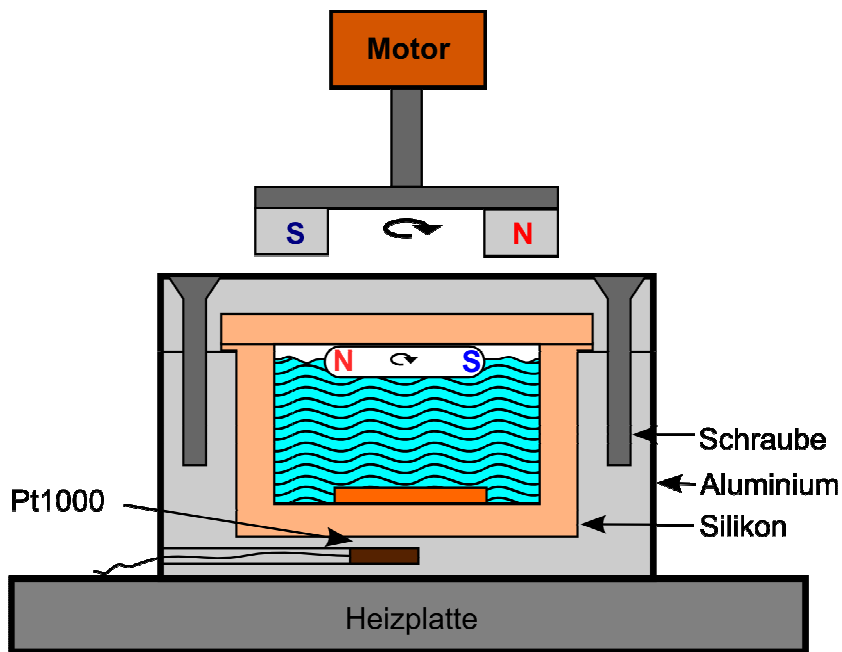


Abbildung 25 Skizze des Versuchsaufbaus mit Autoklav für die beschleunigte Alterung von Verkapselungsmaterialien.

besteht aus einem Aluminiumtopf mit Deckel, welcher mit Schrauben fixiert wird (Abbildung 26 a). Die Innenauskleidung des Aluminiumbehälters wird durch Gießen aus dem Silikon Sylgard 184¹ von Dow Corning hergestellt (Abbildung 26 b). Dabei wird zuerst der Boden des Aluminiumtopfes und der Deckel mit dem Silikon ausgegossen und bei 150°C ausgehärtet. Dann wird für das Gießen der Seitenwände ein Teflonstempel in den Topf gestellt. Durch die im Vergleich zu Aluminium deutlich größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silikon und Teflon, lässt sich der Stempel nach dem Aushärten des Silikons leicht wieder entfernen.

Das Substrat mit der zu prüfenden Passivierungsschicht wird mit Silikon auf dem Silikonboden fixiert. Dabei wird auch der Rand des Siliziumsubstrats mit Silikon benetzt. Da die Haftung des verwendeten Silikons auf Silizium gut ist, stellt dies einen wirksamen Schutz gegen die Korrosion des Substrats dar. Weiterhin verhindert es unerwünschte Wechselwirkungen mit dem zu prüfenden Korrosionsverhalten der auf der Oberseite des Substrats aufgetragenen Passivierungsschicht.

¹ Das Silikon ist zweikomponentig, platinvernetzend, weist beim Aushärten einen geringen Schrumpf auf, vernetzt sich mit bereits ausgehärtetem Silikon und zeigt eine gute Haftung auf siliziumoxidähnlichen Oberflächen. Die Haftung auf Aluminium und insbesondere Teflon ist gering. Des Weiteren ist es niedrigviskos.

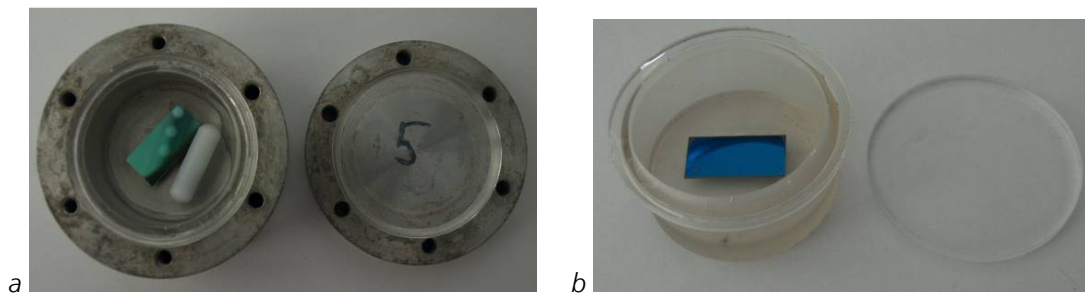


Abbildung 26 a) Autoklav mit Silikonauskleidung, Probe und Rührfisch b) Silikonauskleidung des Autoklaven mit eingebetteter Probe (2 cm x 1 cm).

Die Silikonauskleidung des Autoklaven ist chemisch weitgehend inert und kann mit einer Vielzahl von Chemikalien eingesetzt werden. Angegriffen wird es hauptsächlich von konzentrierter Schwefelsäure, Trifluoressigsäure und Dipropylamin [132]. Aufgrund der geringen Hermetizität des Silikons und der schlechten Haftung zu Aluminium wird der Einsatzbereich des Autoklaven jedoch durch die Korrosionsstabilität des Aluminiumbehälters begrenzt. Die Verwendung der für die Lagerung vorgesehenen Elektrolyte PBS sowie der isotonischen Kochsalzlösung ist unproblematisch, da durch das Silikon nur Wasserdampf und nicht die gelösten Salze diffundieren [115]. Dies reduziert die Korrosion des Aluminiumbehälters auf ein unkritisches Maß.

Der Autoklav fasst ca. 14 ml Elektrolytlösung, die mit einem magnetischen Rührfisch gerührt werden kann (Abbildung 25). Der Antrieb des Rührfisches erfolgt über die magnetische Kopplung mit Permanentmagneten, welche über einen drehzahlgesteuerten Schrittmotor angetrieben werden. Durch das Mischen der Lösung wird für eine gleichmäßige Konzentration der gelösten Stoffe und eine gleichmäßige Reaktion des Elektrolyten mit der Substratoberfläche gesorgt. Die Drehzahl des Rührfisches beeinflusst die Konvektion und somit die Diffusion der bei der Reaktion entstehenden Produkte von der Substratoberfläche. Die Konvektion sollte dabei so stark sein, dass die Geschwindigkeit der Reaktion nicht begrenzt wird. Um die Reaktionsgeschwindigkeit konstant zu halten ist es wichtig, dass die Reaktion weit von ihrem Gleichgewichtszustand entfernt ist und die Rückreaktion somit vernachlässigbar ist [133].

Die Temperatur des Autoklaven wird mit einer Vierdrahtmessung eines Platinwiderstands (Pt 1000), der sich im Boden des Aluminiumtopfes befindet, erfasst und mit dem PC aufgezeichnet. Die Temperierung des Autoklaven erfolgt über eine Heizplatte, welche auf ein Kelvin genau regelbar ist. Die Heizplatte bietet dabei Platz

Temperatur/°C	25	37	100	110	120	130	150	160	200
Dampfdruck/bar	0,03	0,06	1,01	1,43	1,99	2,70	4,8	6,18	15,5
pH-Wert	7,00	6,81	6,13	6,06	5,99	5,93	5,83	5,78	5,65

Tabelle 12 Dampfdruck und neutraler pH-Wert von Wasser für verschiedene Temperaturen. Da die Konzentration von gelösten Stoffen in PBS und isotonischer NaCl-Lösung gering ist, sind die Dampfdruckangaben auch für diese sehr gut gültig (Raoult'sches Gesetz).

für vier Autoklaven. Die maximale Temperatur der Autoklaven wird durch die mechanische Stabilität des Silikons auf 160°C begrenzt. Bei dieser Temperatur bildet sich im Autoklaven ein Dampfdruck von 5,8 bar (Tabelle 12). Die Silikonauskleidung stellt dabei sicher, dass der Autoklav dicht verschlossen bleibt.

Neben dem Dampfdruck verändert sich auch der pH-Wert von Wasser mit der Temperatur (Tabelle 12) [134]. Er fällt von 7 bei 25°C auf 5,8 bei 150°C. Dabei sind dies die neutralen Werte, bei welchen die Anzahl der H_3O^+ Ionen der Anzahl der OH^- Ionen entspricht. Phosphatgepufferte Lösungen wie PBS verändern ihren pH-Wert nur geringfügig mit der Temperatur [135]. Dadurch wirkt der pH-Wert von 7,4 der PBS bei 150°C deutlich basischer als bei 37°C.

Für eine frühere Version des Autoklaven wurde ein Innentopf mit Deckel aus Teflon verwendet. Der Vorteil der Silikonauskleidung liegt in der Fixierung und dem Schutz des Substrats sowie der leichten Herstellbarkeit durch Gießen. Dies ermöglicht es, die Auskleidung für jeden Versuch neu herzustellen und somit konstante Ausgangsbedingungen zu schaffen. Ein weiterer Nachteil des Teflons ist die starke Wärmeausdehnung des Materials, die zusammen mit der geringen Wärmeformbeständigkeit bei wiederholtem Gebrauch rasch zu deutlichen plastischen Verformungen des Innentopfs mit Deckel führt.

6.2 Pinholetest mit Leckstrommessung

Mit Hilfe des Pinholetests können Leckströme der Passivierungsschicht gemessen und vorhandene Defekte sicher erkannt werden. Eine Skizze der Messzelle für die Durchführung der Messung ist in Abbildung 27 zu sehen. Das Substrat besteht aus hoch p-dotiertem Silizium (ca. $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Darauf befindet sich eine 1 µm starke Opferschicht aus Aluminium und die zu prüfende Passivierungsschicht. Der Dichtungsring mit einem Innendurchmesser von ca. 0,8 cm besteht aus feuchtigkeitsvernetzendem Silikon (3140 von Dow Corning, spezifischer Widerstand

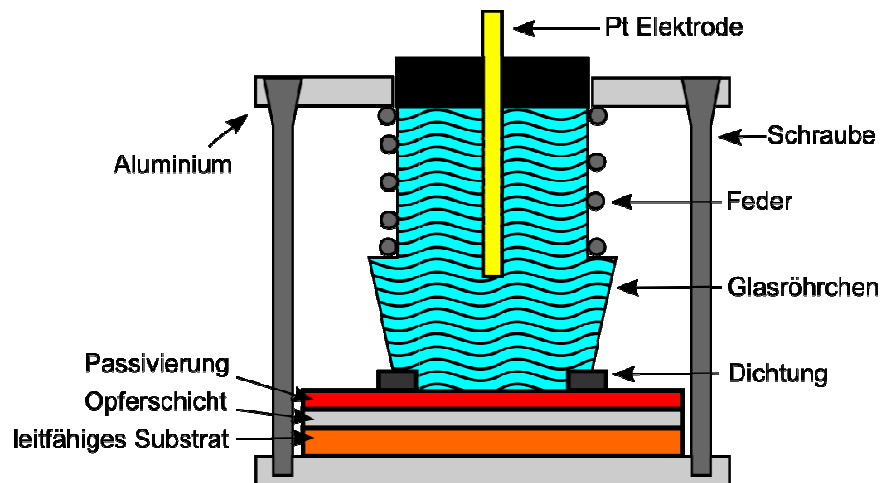


Abbildung 27 Skizze der Messzelle für den Pinholetest und die Leckstrommessung für Passivierungsschichten.

$2 \cdot 10^{15} \Omega \text{cm}$), welches mit einem Dispenser auf die Passivierungsschicht aufgebracht wird. Gegenüber einem fertigen Dichtungsring bietet diese Vorgehensweise einen deutlich besseren Schutz der Passivierung gegen mechanische Beschädigungen, wie sie sonst beispielsweise durch Partikel am Dichtungsring verursacht werden können. Um einen sicheren elektrischen Kontakt des Substrats zur sich darunter befindenden Aluminiumplatte herzustellen, wird die Substratrückseite mit Schmirgelpapier aufgeraut. Das Glasröhrchen wird auf die Dichtung aufgesetzt, mit einer Schraubdruckfeder fixiert und mit dem Elektrolyten befüllt. Die Platinelektrode wird mit einem Schraubverschluss befestigt.

Nun kann über die Aluminiumplatte und die Platinelektrode der Stromfluss durch die Passivierungsschicht gemessen werden (Abbildung 28). Dafür wird das gewünschte Potential mit einer Spannungsquelle an die Aluminiumplatte angelegt und die Platinelektrode wird über einen Multiplexer zu einem Elektrometerverstärker durchgeschaltet. Der Multiplexer ist so aufgebaut, dass die Platinelektrode bei einer Messung auf der virtuellen Masse des sich im Elektrometerverstärker befindenden Stromspannungswandlers liegt und ansonsten auf Masse durchgeschaltet wird. Dadurch liegt das vorgegebene Potential dauerhaft an der Passivierungsschicht an und Leckströme im Multiplexer werden minimiert. Der Multiplexer erlaubt es bis zu 16 Aufbauten anzuschließen. Die Spannungsquelle und der Elektrometerverstärker werden über ein PC-Programm gesteuert, welches auch zur Erfassung der Messdaten dient.

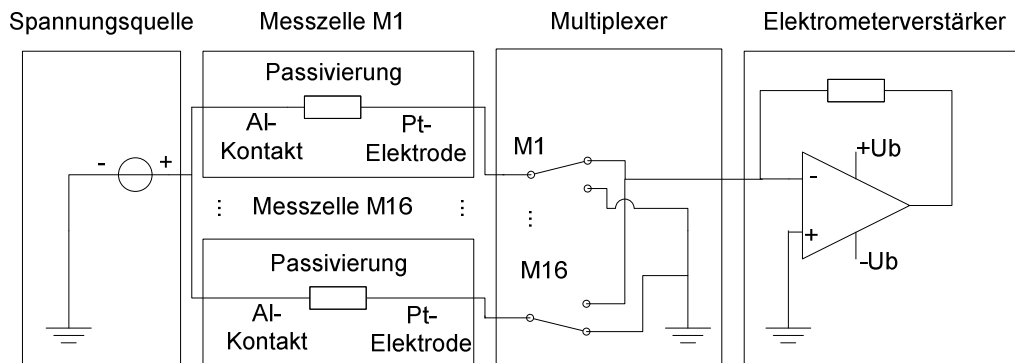


Abbildung 28 Funktionsdiagramm des Versuchsaufbaus für den Pinholetest mit Leckstrommessung.

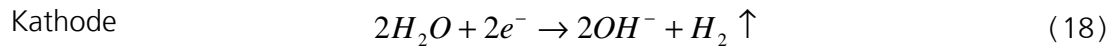
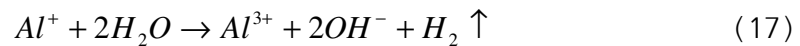
6.2.1 Leckstrommessung

Wenn die Passivierungsschicht keine Defekte aufweist, entspricht das Ergebnis der Messung einer reinen Leckstrommessung. Die kleinsten messbaren Ströme sind im Bereich von 1 pA, bei einer typischen Messfläche von ca. 0,5 cm². Die angelegte Spannung beträgt 5 V. Als Elektrolyt wird eine 2-molare Kochsalzlösung (11,7 %) verwendet. Die Konzentration ist somit deutlich größer, als bei einer isotonischen Lösung (0,9 %). Da die Messdauer meist nur einige Stunden umfasst und die Messung bei Raumtemperatur stattfindet, ist durch die erhöhte Salzkonzentration keine negative Auswirkung auf die Stabilität der Passivierungsschicht zu erwarten, insbesondere wenn diese den Biostabilitätstest im Autoklaven erfolgreich absolviert hat. Die 2-molare Salzkonzentration führt zu einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten von 14,9 S/m [136,137]. Dies ist vorteilhaft für den Pinholetest und erlaubt es, den Elektrolytwiderstand im Vergleich zum Widerstand der Passivierungsschicht zu vernachlässigen.

6.2.2 Pinholetest

Sobald ein Pinhole in der Passivierungsschicht vorliegt, reagiert die Kochsalzlösung (11,7%) mit der Opferschicht aus Aluminium. Durch das an das Substrat angelegte Potential von +5 V und die Potentialdifferenz zur virtuellen Masse der Pt-Elektrode findet eine Elektrolyse statt. Dabei bildet die Opferschicht die Anode und die Pt-

Elektrode die Kathode und es laufen folgende Reaktionen ab [138,139]:



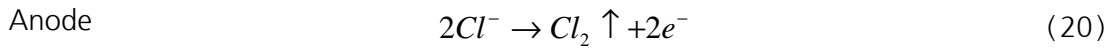
Anschließend reagiert das Al-Ion mit H_2O und Cl^- weiter. Dabei entsteht Aluminiumhydroxid, welches nur eine geringe Löslichkeit besitzt und sich deshalb rasch niederschlägt [138,140]. An beiden Elektroden wird Wasserstoff freigesetzt. Die Gasentwicklung unterstützt die Konvektion und beschleunigt somit die Reaktion. Zudem zeigen die vom Substrat aufsteigenden Gasblasen die Stelle eines Defekts in der Passivierung an. Das Ätzen der Aluminium-Opferschicht findet auch schon bei einer Spannung von 0,5V und geringen NaCl-Konzentrationen statt [141]. Die höhere Spannung von 5V entspricht oft der Betriebsspannung des Implantats und führt bei vorhandenen Pinholes zu einer schnelleren Auflösung der Opferschicht. Die hohe NaCl-Konzentration neutralisiert die an den Elektroden entstehenden Ionen und vermindert somit die Entstehung eines Gegenpotentials, welches die Zersetzung der Opferschicht bremsen würde [142].

Sobald die Opferschicht geätzt wird, lässt sich über den gemessenen Strom I auf die Masse m des abgetragenen Aluminiums schließen (Faradaysches Gesetz):

$$m = \frac{MIt}{Fz}, \quad (19)$$

wobei M die molare Masse, t die Zeit, F die Faradaykonstante und z die pro Molekül übertragene Ladung ist. Für die Ätzung der Aluminiumschicht ist z anstatt mit 3 (Al^{3+}) mit ca. 2 anzusetzen, da ein Teil der Al^+ -Ionen nicht anodisch, sondern durch Wasser oxidiert werden (Gleichung (17)) [138]. Über die Dichte der Aluminiumschicht lässt sich das Volumen des Materialabtrags und somit die Unterätzung der Passivierungsschicht bestimmen. Dies ermöglicht es zu berechnen, nach welcher Zeit ein Pinhole durch die Ätzung der Opferschicht mit dem Mikroskop und schließlich mit dem bloßen Auge gut zu erkennen ist.

Ist auf das Substrat unter der Aluminiumopferschicht eine Barriere aus TiN aufgebracht, wird das TiN nach dem Ätzen des Aluminiums zur Anode. Es entsteht dann an der Anode nicht mehr Wasserstoffgas sondern Chlorgas¹:



Die Reaktion an der Kathode bleibt hingegen unverändert (Gleichung (18)). Dass an der Anode Chlor, anstatt wie bei der Elektrolyse von Wasser Sauerstoff entsteht, ist durch die hohe Salzkonzentration bedingt [16]².

Mit dem Pinholetest lassen sich auch beschichtete Substrate ohne Opferschicht auf Defekte untersuchen. Wird dabei das Siliziumsubstrat weiterhin als Anode betrieben bildet sich eine Oxidschicht und der Stromfluss kommt nahezu zum Erliegen [143]:



wobei n die Anzahl der Löcher h ist. Es ist daher notwendig, die Polarität der Spannungsquelle zu tauschen, wodurch das Substrat auf ein Potential von -5 V in Bezug zur Pt-Elektrode gebracht wird. Damit fungiert es als Kathode und es entsteht Wasserstoffgas gemäß Gleichung (18). An der Anode wird dann Chlorgas freigesetzt (20). Die Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Halbleiter kann als Metall-Halbleiterkontakt betrachtet werden [144]. Daher verhält sich die Siliziumelektrode im Elektrolyten bei geringer Dotierung wie eine Schottky-Diode. In der CMOS-Technologie ist es üblich p-dotierte Substrate zu verwenden. Diese verhalten sich dann im kathodischen Betrieb wie eine in Sperrrichtung gepolte Schottky-Diode. Um diesen Effekt zu vermeiden, sollte die Siliziumoberfläche mit einer Konzentration von mehr als 10^{19} cm^{-3} dotiert sein [144].

Da bei dem Pinholetest an Kathode und Anode Gase wie Chlor und Wasserstoff entstehen, darf das Glasröhrchen nicht fest verschlossen sein. Bei einem dicht verschlossenem Gefäß kommt es nach einer gewissen Zeit zu einer hohen Konzentration der Gase und es entsteht ein Überdruck. Dieser führt dazu, dass sich ein Gleichgewichtszustand einstellt und die chemische Reaktion zum Erliegen kommt.

¹ Das Chlor reagiert mit OH⁻-Ionen weiter zu Hypochlorit, das an der Anode unter der Entwicklung von Sauerstoff zu Chlorat umgewandelt wird.

² In der chemischen Industrie wird dieser Prozess mit einer Membran zur Trennung der Elektrodenprodukte unter der Bezeichnung Chloralkali-Elektrolyse zur Gewinnung von Chlor, Wasserstoff und Natronlauge verwendet.

6.3 Adhäsionstest

Der Adhäsionstest prüft die Haftfestigkeit von Materialien auf verschiedenen Substratoberflächen. Der Test ist für Materialien der zweiten Verkapselungslage vorgesehen, da diese im Gegensatz zu den Materialien der ersten Verkapselungslage nicht hermetisch sind (Kapitel 2). Flüssigkeiten können durch diese Materialien diffundieren. Die passivierende Wirkung der zweiten Verkapselungslage besteht darin, die Kondensation der Flüssigkeit an der Grenzfläche zu der darunter liegenden hermetisch dichten Schicht (erste Verkapselungslage) zu verhindern. Daher ist es wichtig, dass die Adhäsionskraft zwischen den beiden Verkapselungslagen groß ist.

6.3.1 Die Adhäsion von Silikon

Als Material für die zweite Verkapselungslage sind Silikone besonders geeignet (Kapitel 5.2.2). Für die Durchführung der Adhäsionstests wurde daher das medizinisch zugelassene Silikon Med-6015 von Nusil ausgewählt. Es ist ein zweikomponentiges Silikon, welches eine geringe Viskosität aufweist. Die Aushärtung des Silikons erfolgt thermisch durch eine Additionsvernetzung mit Platin als Katalysator. Dabei reagiert die Vinylgruppe ($\text{CH}=\text{CH}_2$) des Polymers mit dem Hydrid (SiH) des Vernetzers (Abbildung 29). Die adhäsive Wirkung des Silikons beruht auf seiner geringen Oberflächenenergie und den damit verbundenen guten Benetzungseigenschaften. Dies ermöglicht Physisorption durch Van-der-Waals-Kräfte mit Bindungsenergien im Bereich von mJ/m^2 und Chemisorption mit Bindungsenergien im Bereich von kJ/m^2 [145]. Mechanische Adhäsion spielt bei Oberflächen mit großer Rauigkeit sowie Poren eine Rolle und kann daher bei ICs vernachlässigt werden. Die mit Physisorption erreichbare Haftung von Silikon auf einem Substrat ist nicht ausreichend, um die Bildung eines Wasserfilms an der Grenzfläche zu verhindern. Dies kann nur mit Chemisorption erreicht werden [146]. Für die passivierende Wirkung des Silikons als zweite Verkapselungslage ist daher eine chemische Anbindung an das Substrat notwendig.

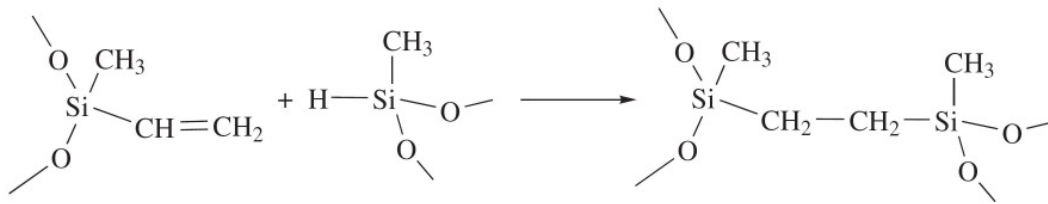
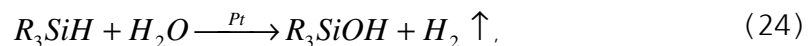
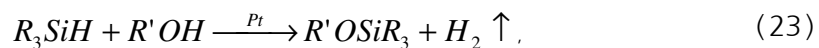


Abbildung 29 Platin katalysierte additive Vernetzung eines zweikomponentigen Silikons [147].

Das Med-6015 enthält keine Haftvermittler und kann somit nur über die funktionellen Gruppen, die auch bei der Vernetzung (Abbildung 29) aktiv sind, chemisch an das Substrat gebunden werden. Dies erlaubt folgende Reaktionen mit dem Substrat [148–150]:



wobei R und R' den Verbindungsrest darstellen. Damit kann die Vinylgruppe des Silikons mit wasserstoffterminiertem Silizium Verbindungen eingehen (22). Dazu konkurrierend katalysiert das Platin auch die Bildung von Hydroxylgruppen an der Oberfläche (24). Das Si-H des Silikons reagiert mit Hydroxylgruppen an der Substratoberfläche unter Abspaltung von Wasserstoff (23), kann aber auch selbst mit Wasser reagieren. Dies führt dann unter der Kondensation von Wasser zu einer Verbindung mit dem Substrat (25). Somit ist für eine kovalente Anbindung des Silikons das Vorhandensein von SiH-, OH- oder CH=CH₂-Gruppen nötig. Der OH-Gruppe kommt dabei besondere Bedeutung zu, da sie auf allen Oxidoberflächen vorhanden ist [151]. Dies trifft damit auch für Metalle wie Aluminium und Titan sowie Nitride wie Silizium- und Titannitrid zu, die in Luft schnell eine dünne Oxidschicht an ihrer Oberfläche ausbilden [152,153]. Die bei der Reaktion des Silikons mit der OH-Gruppe des Substrats entstehende Si-O Verbindung besitzt eine Energie von ca. 440 kJ/mol und ist dadurch thermisch sehr stabil.

Die Oberfläche von Oxiden besteht aus der Oxidverbindung des Materials selbst, die zu einem bestimmten Anteil mit Hydroxylgruppen versehen ist, einer adsorbierten Wasserschicht und einem Belag mit kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen, die

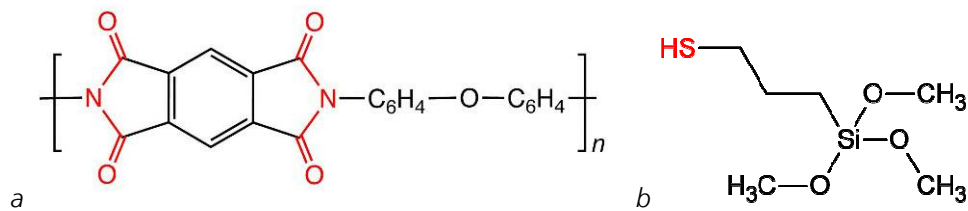


Abbildung 30 a) Strukturformel für ein Polyimid mit der charakteristischen Imid-Gruppe (OCNCO). b) Strukturformel von 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) mit der charakteristischen Thiol-Gruppe (SH).

beispielsweise aus der Luft stammen können [151]. Die Entfernung der Verunreinigung ist über ein Sauerstoffplasma möglich [154]. Sauerstoffplasma wurde auch benutzt, um die Festigkeit einer Verbindung aus einem Glas-Substrat und Silikon zu verbessern [155]. Dabei hat sich gezeigt, dass die Stärke der Verbindung zunahm je hydrophiler die Oberfläche der beiden Materialien durch die Plasmabehandlung wurde.

Sauerstoffplasma ist außerdem geeignet, um bei Polymeren wie Polyimid OH-Gruppen zu erzeugen [156]. Charakteristisch für Polyimide ist die in Abbildung 30a markierte Imid-Gruppe. Durch das Plasma wird der Ring der Imid-Gruppe aufgetrennt, die Anzahl der C=O-Verbindungen wird reduziert und es entstehen zusätzliche CO- und COH-Gruppen.

Auf Gold bildet sich bei der Behandlung mit Sauerstoffplasma eine ca. 1 nm dünne Schicht aus Goldoxid (Au₂O₃) [157]. Jedoch ist diese thermisch nicht stabil und reduziert sich schon bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von 22 h wieder zu Gold [158]. Eine andere weit verbreitete Möglichkeit Goldoberflächen zu funktionalisieren, ist die Verwendung von Thiolen wie 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) (Abbildung 30b). Der Schwefel des Thiols bildet mit der Goldoberfläche unter Abstraktion von Wasserstoff eine chemische Verbindung. Der Wasserstoff wird als Gas frei oder reagiert mit Sauerstoff zu Wasser [159]. Durch Hydrolyse des MPTMS in saurem Medium gehen die Methoxy-Gruppen (OCH₃) als Methanol in Lösung und es bilden sich Hydroxy-Gruppen aus (Abbildung 31) [160]. Die anschließende Kondensationsreaktion bildet eine geschlossene Thiolschicht mit einer siliziumoxidähnlichen Oberfläche. Diese Schicht ermöglicht nun die kovalente Anbindung von Silikon (23),(25). Eine weitere Möglichkeit die Oberfläche von Gold zu funktionalisieren, ist die Adsorption von Hafnium aus einer Hafniumchlorid (HfCl₄)

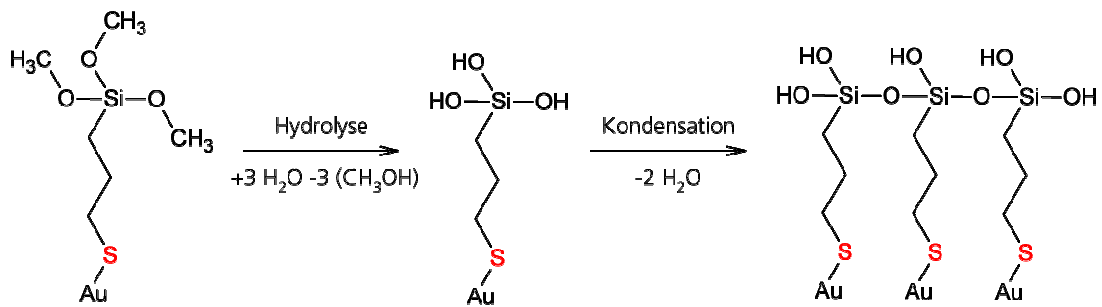


Abbildung 31 Hydrolysierung und Kondensation von an Gold gebundenem MPTS führt zu einer siliziumoxidähnlichen Oberfläche.

Lösung [161]. Dabei bildet sich an der Oberfläche des Goldes eine Hafniumoxidschicht, die über ihre OH-Gruppen die chemische Anbindung von Silikon ermöglicht.

6.3.2 Versagensmechanismen der Silikonverkapselung

Für das Versagen der Verkapselung aus Silikon gibt es mehrere Möglichkeiten (wobei hier nur auf den Einfluss des Elektrolyten eingegangen werden soll und mechanische Belastungen außer Acht gelassen werden) (Abbildung 32): Im Silikon vorhandene Luftblasen können sich mit Wasser füllen und bei Kontakt mit dem Substrat Korrosion verursachen; durch Verunreinigungen auf der Substratoberfläche entsteht ein osmotischer Druck, der zur Kondensation von Wasser und der Ablösung des Silikons führen kann und die Hydrolyse der chemischen Bindung des Silikons zum Substrat hat ebenfalls die Bildung eines Wasserfilms zur Folge. Dass sich jeweils Wasser ansammelt, liegt an der Undurchlässigkeit des Silikons für die Salze des Elektrolyten [115]. Dies kann jedoch, insbesondere bei sauren oder basischen pH-Werten und bei Verschmutzung der Oberfläche mit Halogenen, starke Korrosion verursachen.

Die Bildung von Luftblasen kann durch Evakuieren des mit Silikon benetzten Substrats verhindert werden. Sobald das Silikon blasenfrei ist, kann es ausgehärtet

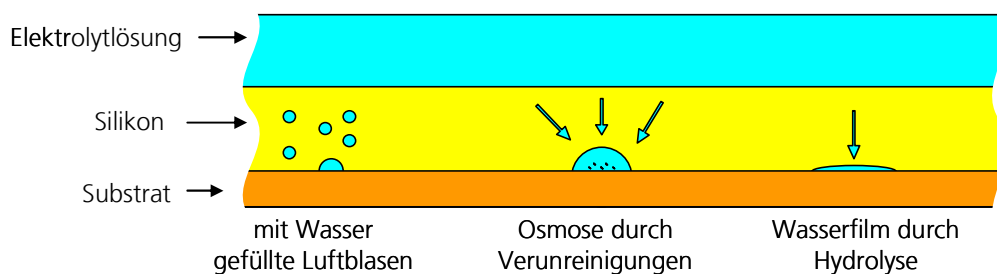


Abbildung 32 Versagensmechanismen eines mit Silikon passivierten Substrats.

werden. Bei relativ viskosen Silikonem lässt sich die Entfernung der Luftblasen beim Evakuieren durch eine „Erhöhung der Schwerkraft“ mit Hilfe einer Vakuumzentrifuge verbessern [162].

Zur Beseitigung von Verunreinigungen kann das Substrat mit Lösungsmitteln wie Aceton, Isopropanol und DI-Wasser gespült werden. Bei starken Verschmutzungen kann eine Mischung aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure (Piranha) zur Reinigung verwendet werden. Die Reinigung mit Flüssigkeiten kann durch Ultraschall und Wärme unterstützt werden. Falls möglich und ausreichend, empfiehlt es sich aber, eine trockene Reinigung mit Ozon oder Sauerstoffplasma vorzunehmen. Eine saubere Oberfläche ermöglicht es, mehr kovalente Bindungen zwischen Substrat und Silikon zu bilden und so die Gefahr der Bildung eines Wasserfilms durch Hydrolyse zu minimieren.

6.3.3 Verschiedene Adhäsionstests

Für die Messung der Adhäsion von Dünnschichten auf Substraten sind verschiedene Methoden gebräuchlich [147,163]. Der einfachste Test ist der Klebebandtest (*tape test*). Durch das Abziehen des Klebebandes wird geprüft, ob der Film besser auf dem Substrat oder am Band haftet. Der Test ist somit rein qualitativ. Vier Testmethoden die quantitative Ergebnisse liefern sind in Abbildung 33 zu sehen. Beim Schältest (*peel test*) wird der Film unter einem Winkel α vom Substrat abgezogen und die dabei nötige Kraft F gemessen. Für den Blistertest wird der Druck (meist Luftdruck) auf einen Film erhöht, bis er anfängt sich vom Substrat zu lösen. Beim Schertest wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um die beiden Substrate durch Scherung zu trennen. Der Zugtest misst die Kraft, die für die Trennung der Klebeverbindung aufgewendet werden muss.

Beim Bruch der Klebeverbindung kann zwischen unterschiedlichen Fehlermechanismen unterschieden werden. Das adhäsive Versagen beschreibt das

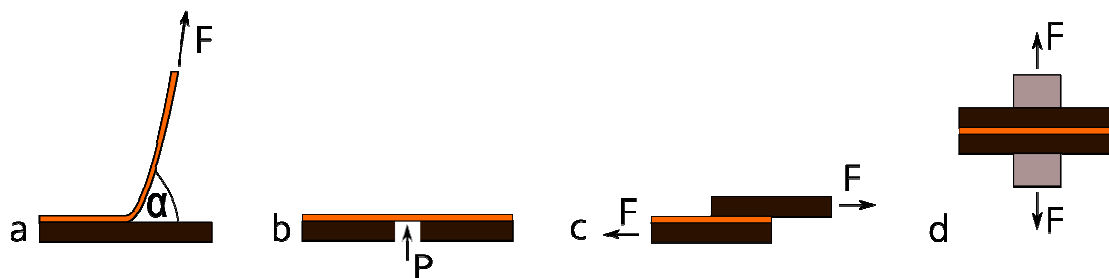


Abbildung 33 Skizzen von vier gebräuchlichen Adhäsionstests: a) Schältest (*peel test*), b) Blistertest, c) Schertest, d) Zugtest.



Abbildung 34 a) Versuchsaufbau des Zugtests für die Adhäsionsmessung. b) Die in Bild a gezeigte Probe nach abgeschlossenem Versuch.

Lösen des Films vom Substrat, kohäsives Versagen bezeichnet den Riss des Films, wobei die beiden Mechanismen auch zusammen auftreten können.

Der Adhäsionstest, der der Belastung des Silikonfilms durch den osmotischen Druck bei Verunreinigungen am besten entspricht, ist der Blistertest. Die Präparation der Proben für den Test ist jedoch aufwendig (Strukturierung des Substrats, Anschluss von Druckluft) und kann leicht zu Beschädigungen des Films führen, die die Messergebnisse beeinflussen. Es wird daher der Zugtest als Testmethode ausgewählt, da er dem Belastungsfall am zweitbesten entspricht.

6.3.4 Aufbau des Zugtests

Der Aufbau des Zugtests ist in Abbildung 34 gezeigt. Für die Messung der Kraft wird eine Kraftmesszelle verwendet. Diese ist mit Dehnungsmessstreifen versehen, die eine Brückenschaltung bilden. Über die Brückenspannung, welche mit dem PC erfasst wird, kann die wirkende Kraft berechnet werden. Die Zugkraft wird auf die Probe mit dem sich langsam fortbewegenden Schlitten einer Spritzenpumpe aufgebracht. Die Probe besteht aus zwei quadratischen Substraten, deren Oberseiten mit Silikon aufeinander geklebt sind. Auf der Rückseite der Proben wird jeweils ein Aluminiumzylinder mit Epoxid fixiert. Die Zylinder besitzen eine Bohrung, durch die ein Stab geführt wird, der über eine Schnur am Messaufbau befestigt ist. Dadurch ist die Probe flexibel gelagert und durch Asymmetrien verursachte Scherspannungen werden minimiert.

6.4 Verkapselungstestchip

Der Verkapselungstestchip dient dazu, die Passivierungsmaterialien mit verschiedenen integrierten Teststrukturen bei einer praxisnahen Chiptopographie zu untersuchen.

6.4.1 Aufbau des Verkapselungstestchips

Der Chip wurde in CMOS-Technologie hergestellt und beinhaltet zwei Aluminium-Metalllagen mit 0,2 % Kupfer. Die Abfolge der einzelnen Schichten des Chips ist in Tabelle 13 aufgeführt. Mit den Metalllagen werden die unterschiedlichen Teststrukturen wie Fingerstrukturen, Widerstandsmäander, Kondensatoren und Via-Ketten realisiert. Die Teststrukturen sind so angeordnet, dass immer vier identische Strukturen eine Wheatstonsche Brücke bilden (Abbildung 35). Zwei von ihnen dienen jeweils als Referenzstrukturen (Sr) und zwei jeweils als Messstrukturen (Sm). Die Messstrukturen werden dem Elektrolyten ausgesetzt. Sobald dies zu Änderungen der elektrischen Eigenschaften von Sm führt, wird das an einer Änderung der Brückenspannung U_b erkannt. Dabei gilt für kleine Änderungen ΔS_m von S_m :

$$U_b = \frac{1}{2} \frac{\Delta S_m}{S_r} U_0, \quad (26)$$

wobei U_0 die Betriebsspannung der Brücke und $\Delta S_m + S_m = S_r$ ist.

Das Layout des 2 cm x 2 cm großen Chips ist in Abbildung 36 a zu sehen. Der Kreis markiert den Bereich, der die Messstrukturen der Teststrukturen enthält und über ein Glasröhrchen mit dem Elektrolyten beaufschlagt wird. Das Layout sowie eine Skizze der viertelkreisförmigen Teststruktur, die die Mäander- und Fingerstrukturen enthält, ist in Abbildung 36 c/d gezeigt. Der Mäander dient zur Erkennung von Feuchte, die durch die

Passivierungsschicht
1000 nm Metalllage 2 aus Aluminium
900 nm Via-Oxid
500 nm Metalllage 1 aus Aluminium
12 nm Titan und 80 nm Titannitrid als Barriere
780 nm Zwischenoxid
8 Zoll Silizium-Wafer

Tabelle 13 Abfolge der Schichten des Verkapselungstestchips.

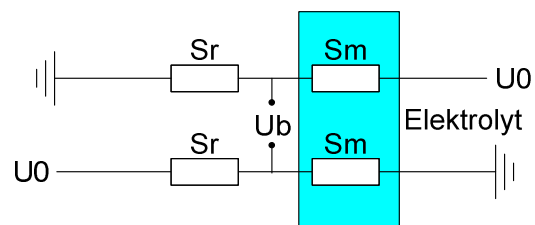


Abbildung 35 Schaltung der Referenz- und Messstrukturen S_r und S_m zu einer Wheatstonschen Brücke.

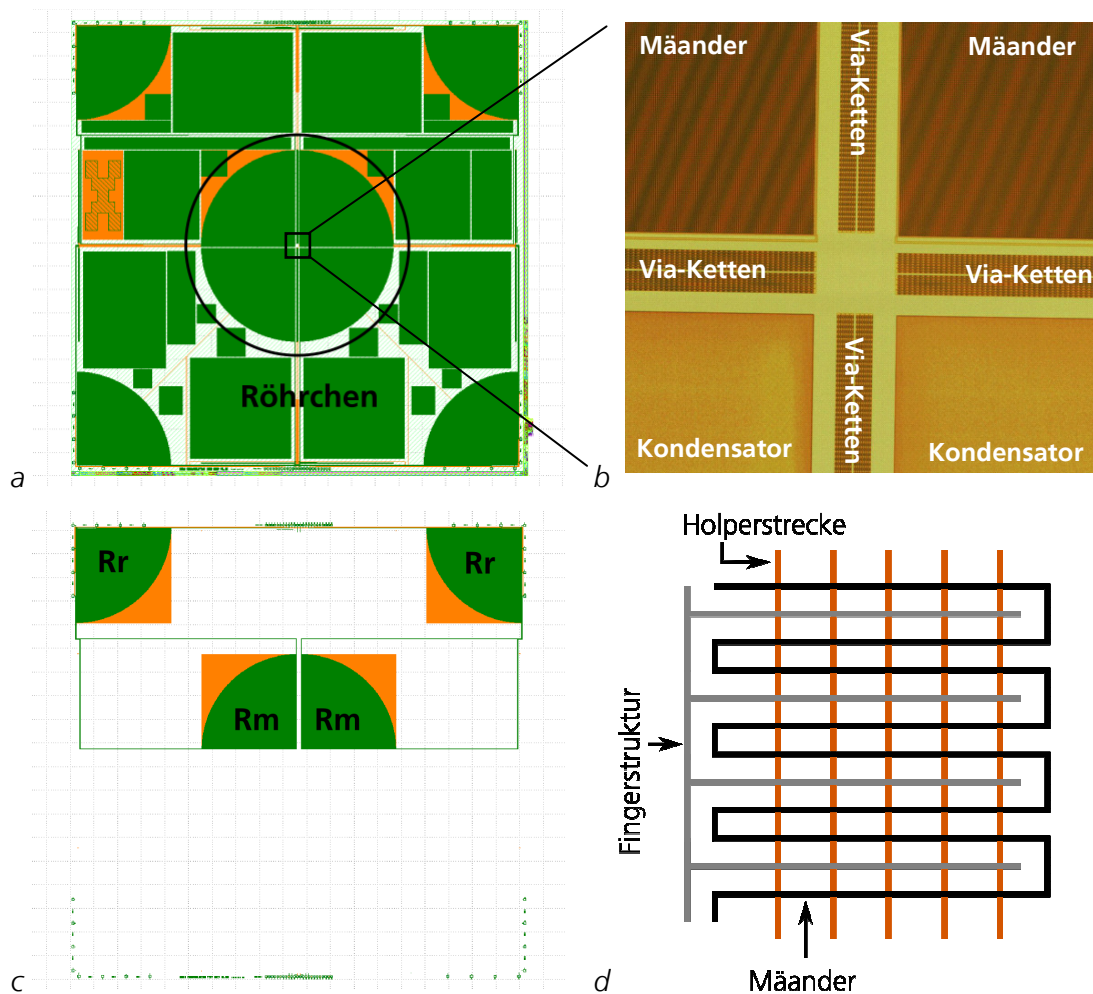


Abbildung 36 Strukturen und Layout des Verkapselungstestchips. a) Chiplayout mit allen Test- und Füllstrukturen, der Bereich im Kreis wird durch ein Röhrenchen mit dem Elektrolyten beaufschlagt. b) Mikrofotografie der Chipmitte mit den verschiedenen Messstrukturen. c) Layout der Fingerstruktur mit Mäandern. Rr bezeichnet die Referenz- und Rm die Messstrukturen. d) Schematischer Aufbau der Fingerstruktur mit Mäandern sowie der sich darunter befindenden Holperstrecke.

Passivierung eindringt. Diese verursacht Korrosion an der Messstruktur und ändert damit den Widerstand des Mäanders. Der Widerstand eines Mäanders beträgt ca. $33\text{ k}\Omega$ und die Leiterbahnbreite $2,2\text{ }\mu\text{m}$. Die Fingerstruktur hat einen Abstand von $2\text{ }\mu\text{m}$ zum Mäander und kann mit diesem zur Messung des Leckstroms zwischen den beiden Strukturen benutzt werden. Dies ermöglicht die Detektion von Feuchte, welche einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt. Unterhalb der Mäander- und Fingerstruktur, die in Metalllage zwei realisiert sind, läuft eine Holperstrecke aus Metalllage eins. Dies erhöht die Topographie und stellt somit erschwerte Anforderungen an die Passivierungsschicht.

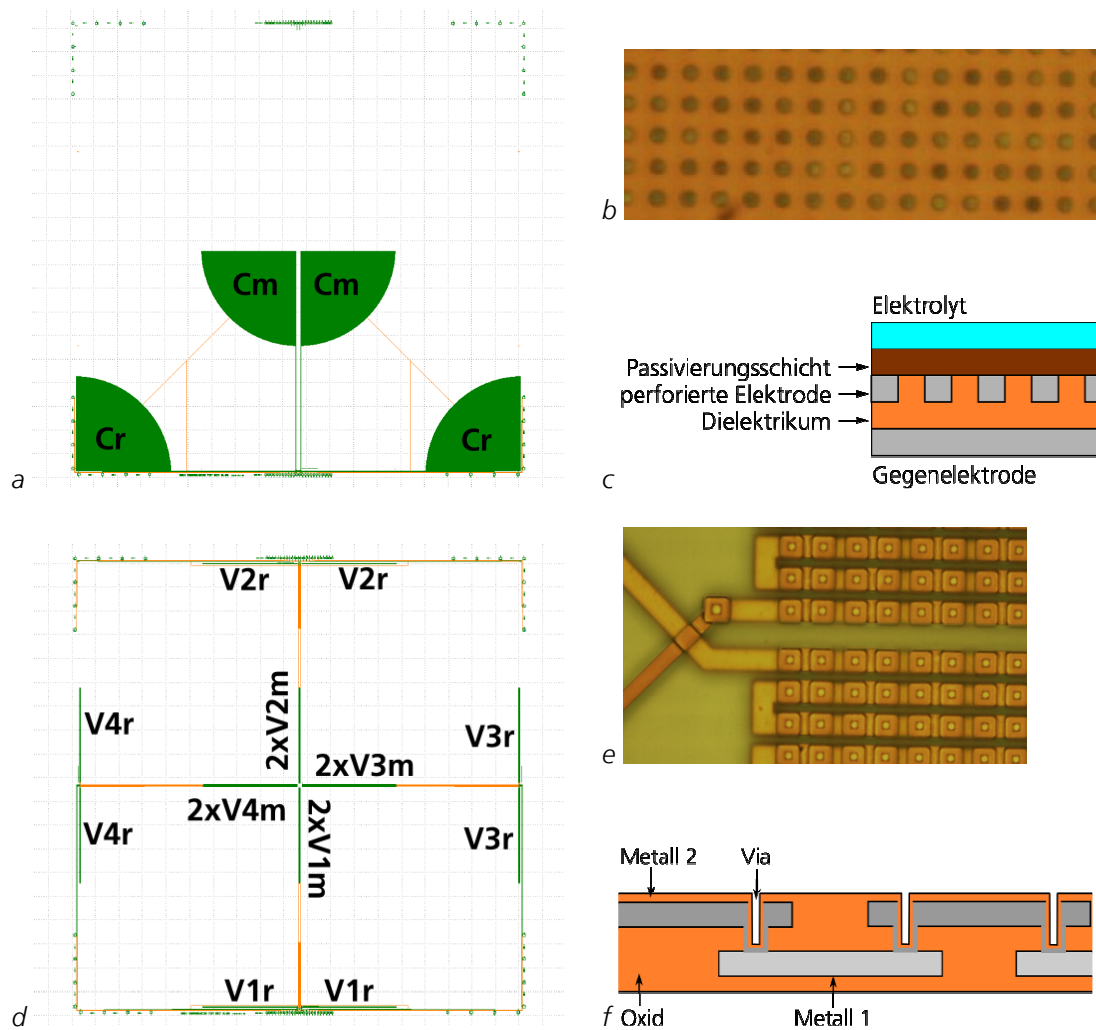


Abbildung 37 Strukturen und Layout des Verkapselungstestchips. a) Layout der Mess- und Referenzkondensatoren C_m und C_r . b) Mikrofotografie der perforierten Elektrode des Kondensators. c) Schematischer Querschnitt des Aufbaus der Kondensatorstruktur. d) Layout der Mess- und Referenz-Via-Ketten V_m und V_r mit den verschiedenen Via-Durchmessern (1-4). e) Mikrofotografie der Verschaltung von zwei Via-Ketten. f) Schematischer Querschnitt des Aufbaus einer Via-Kette.

Die viertelkreisförmigen Kondensatorstrukturen mit einer Kapazität von je $1,5\text{ nF}$ sind, wie in Abbildung 37 a gezeigt, angeordnet. Die obere Elektrode des Kondensators ist mit Quadraten von $1,2\text{ }\mu\text{m}$ Kantenlänge und $1,2\text{ }\mu\text{m}$ Abstand perforiert, um das Eindringen von Feuchtigkeit zwischen den beiden Kondensatorplatten zu erleichtern (Abbildung 37 b/c). Die Größe der Öffnungen ist dabei so gewählt, dass deren elektrische Streufelder nicht durch den Elektrolyten im Glasröhrchen beeinflusst werden. Dies würde sonst zu einer starken Kapazitätsdifferenz zwischen den Mess- und Referenzstrukturen führen.

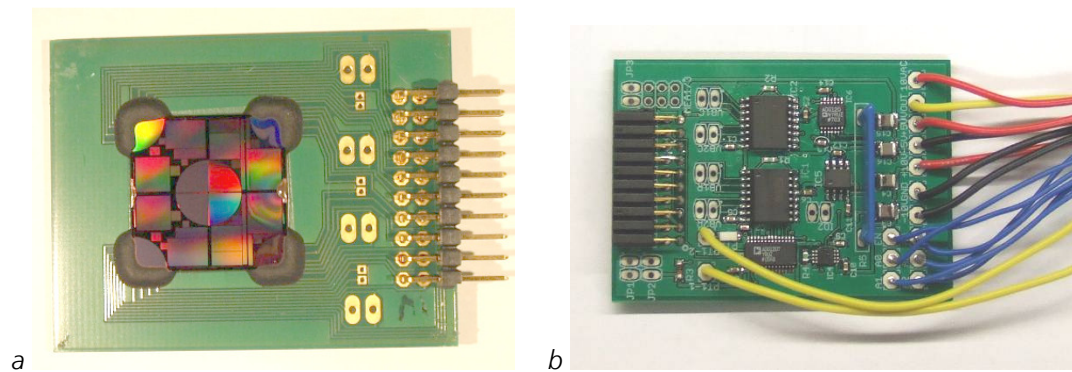


Abbildung 38 a) Aufbau des Verkapselungstestchips auf einer Testplatine aus FR4. b) Ansteckbare Ausleseschaltung für den Verkapselungstestchip.

Die Brückenschaltung wird in diesem Fall mit Wechselstrom betrieben, wodurch die Kondensatoren als kapazitive Spannungsteiler wirken. Wasser hat im Vergleich zum Dielektrikum des Kondensators aus Siliziumoxid eine ca. 20 mal größere Permittivität. Daher ist auch schon bei einer geringen Feuchtekonzentration eine signifikante Kapazitätsänderung der Messstruktur zu erwarten.

Das Layout der Via-Ketten ist in Abbildung 37 d dargestellt. Eine Mikrofotografie sowie der schematische Querschnitt der Struktur ist in Abbildung 37 e/f zu sehen. Auf dem Chip befinden sich vier Teststrukturen aus Via-Ketten, die sich jeweils durch ihren Via-Durchmesser unterscheiden ($1\mu\text{m}$, $1,2\mu\text{m}$, $1,6\mu\text{m}$ und $2\mu\text{m}$) und je Kette Widerstände zwischen 800Ω und 1500Ω aufweisen. Durch die hohen Aspektverhältnisse der Vias ist die Passivierung an diesen Stellen besonders kritisch. Bei Defekten in der Passivierung kommt es zur Korrosion des Aluminiums und einer damit verbundenen Widerstandsänderung der Via-Kette.

6.4.2 Versuchsaufbau

Die Verkapselungstestchips werden für die Kontaktierung mit Epoxid auf eine Testplatine aus FR4 geklebt (Abbildung 38a). Der Anschluss der Pads des Chips erfolgt mit Aluminium-Drahtbonds, die zum mechanischen Schutz mit Epoxid vergossen werden. Über einen Steckverbinder wird die Testplatine mit einer Ausleseplatine verbunden (Abbildung 38b). Die Schaltung der Ausleseplatine besteht aus Instrumentenverstärkern, einem Operationsverstärker, Multiplexern und Platinwiderständen. Die Instrumentenverstärker werden mit einer Betriebsspannung von $\pm 10\text{V}$ betrieben und verstärken die Brückenspannung der Teststrukturen um das 10-Fache. Der Operationsverstärker wird mit einer Spannung von 5V als

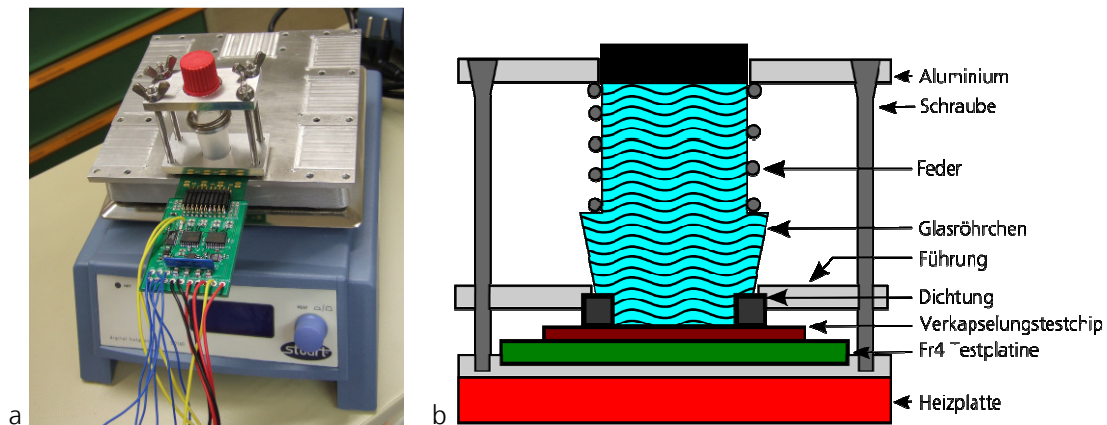


Abbildung 39 a) Testplatine mit Ausleseplatine und Glasröhrchen für die Aufbringung des Elektrolyten. Die Heizplatte dient der beschleunigten Alterung. b) Schematischer Querschnitt der Fixierung der Testplatine.

Stromspannungswandler mit einem Rückkopplungswiderstand von $1\text{ G}\Omega$ betrieben. Er dient zur Messung der Leckströme. Die Platinwiderstände werden zur Messung der Temperatur auf der Ausleseplatine und nahe dem Verkapselungstestchip verwendet. Der Wert der Widerstände wird über ihren Spannungsabfall und der Spannung an einem Referenzwiderstand, der zur Berechnung des Stroms dient, ermittelt. Die Ausgänge der Verstärker werden mit Multiplexern an ein Multimeter geschaltet, welches die Messwerte an den PC übermittelt. Die Betriebsspannung für die Via-Ketten und die Leckstrommessung beträgt 5 V und die Mäander-Struktur kann mit 10 V , 5 V oder -5 V betrieben werden. Die Kondensator-Struktur wird mit einer Wechselspannung von 10 V und einer Frequenz von 10 kHz betrieben.

Für die Durchführung der Versuche können bis zu acht Testplatinen mit einer Heizplatte temperiert werden (Abbildung 39a). Die Testplatine wird durch ein Glasröhrchen mit Dichtung und Feder fixiert (Abbildung 39b). Die Aluminiumführung dient zur Justage der Dichtung auf dem Verkapselungstestchip. Das Röhrchen wird mit dem Testelektrolyten befüllt. Über die Temperatur der Heizplatte kann der Elektrolyt bis auf ca. 80°C erhitzt und die Alterung des Chips somit beschleunigt werden.

7 Ergebnisse der Testverfahren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Testverfahren vorgestellt und diskutiert. Es wurden dabei Materialien untersucht, die für den Aufbau und speziell für die Verkapselung von Mikroimplantaten von Bedeutung sind (Kapitel 7.1).

Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Prozessierung der Silizium-Wafer für die verschiedenen Testverfahren auf Produktionsanlagen im Reinraum des Fraunhofer IMS.

7.1 Untersuchte Materialien

Für die Testverfahren wurden Materialien ausgewählt, die entweder für den Aufbau von mikroelektromechanischen Implantaten Verwendung finden (Kapitel 4.2) oder für deren Verkapselung vielversprechend sind (Kapitel 5.2):

Siliziumoxid/ Siliziumnitrid:	Wird als Standardpassivierung für ICs verwendet
Tantalpentoxid:	Ist aufgrund seiner Eigenschaften interessant für die erste Verkapselungslage von Mikroimplantaten (Kapitel 5.2.1)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Nanolaminat:	Ist aufgrund seiner Eigenschaften interessant für die erste Verkapselungslage von Mikroimplantaten (Kapitel 5.2.1)

Materialien	Biostabilitäts-test	Leckstrom-messung mit Pinholetest	Adhäsionstest	Verkapselungs-testchip
Siliziumoxid	x	x	x	x
Siliziumnitrid	x	x	x	x
Tantalpentoxid	x	x	x	x
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Laminat	x	x	siehe Aluminium	x
Aluminium	x		x	
Gold			x	
Polyimid			x	
Silikon	x	x	x	x

Tabelle 14 Übersicht zu den mit den jeweiligen Testverfahren untersuchten Materialien.

Aluminium:	Ist das Standardmaterial für die Metallisierung von ICs
Gold:	Wird für die Metallisierung von Mikroimplantaten verwendet (Leiterbahnen, Spulen)
Polyimid:	Wird für Mikroimplantate als flexibles Substrat eingesetzt
Silikon:	Ist aufgrund seiner Eigenschaften interessant für die zweite Verkapselungslage von Mikroimplantaten (Kapitel 5.2.2)

Tabelle 14 zeigt in einer Übersicht die mit dem jeweiligen Testverfahren untersuchten Materialien.

7.2 Test auf Biostabilität im Autoklaven

Für die Prüfung der Biostabilität im Autoklaven werden immer mehrere Proben bei einer Prüftemperatur untersucht, wobei ein Autoklav in der Regel eine Probe enthält. Dies ermöglicht es, die Proben in verschiedenen zeitlichen Abständen von der Heizplatte zu nehmen und somit den Verlauf der Probenreaktion mit dem Elektrolyten zu untersuchen. Dies ist wichtig, da so festgestellt werden kann, ob die Reaktionsgeschwindigkeit zeitlich konstant ist oder sich verändert. Bei einer konstanten Geschwindigkeit ist die Reaktion noch weit von ihrem Gleichgewichtszustand entfernt und die Messergebnisse sind aussagekräftig. Sinkt die Geschwindigkeit jedoch mit der Zeit, kann die Reaktionsgeschwindigkeit für die erste Probennahme über eine

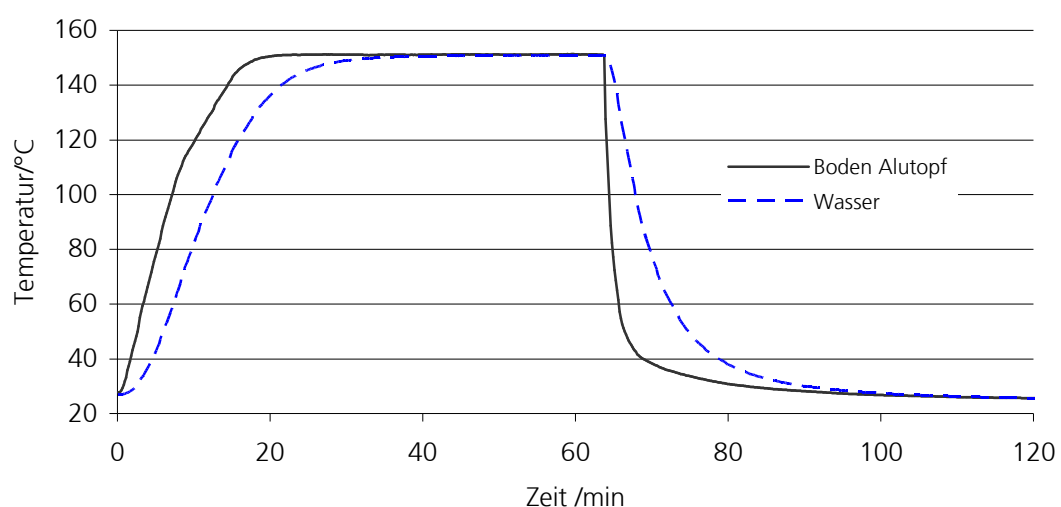


Abbildung 40 Verlauf der Aluminiumbodentemperatur des Autoklaven und der Wassertemperatur im Silikoneinsatz des Autoklaven. Es ist eine Aufheiz- und Abkühlphase gezeigt.

Fitfunktion der Messwerte berechnet werden. Dies ermöglicht es einen Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, der durch das begrenzte Elektrolytvolumen des Autoklaven (ca. 14 ml) so wenig wie möglich beeinflusst ist. Zudem bieten mehrere Messwerte die Möglichkeit, über Regression den Einfluss von Messfehlern zu verringern.

Ein weiterer Faktor, der die Messung beeinflusst, ist die Aufheiz- und Abkühlphase des Autoklaven (Abbildung 40). Während dieser Zeit verändert sich die Reaktionsrate durch die Änderung der Wasser- bzw. Elektrolyttemperatur. Dies erschwert es die Reaktionsgeschwindigkeit für die Lagerung der Probe bei der Solltemperatur zu bestimmen. Dies kann aber umgangen werden, indem man die erste Probe als Referenz betrachtet und die Messwerte der Folgenden aus der Differenz zu dieser berechnet. Damit hebt sich der störende Einfluss der Aufheiz- und Abkühlphasen auf die Proben auf.

Die Proben sind mit dem zu untersuchenden Material beschichtete Substratstücke eines 8-Zoll-Wafers mit einer Größe von 2 cm x 1 cm oder 2 cm x 2 cm. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird über die Schichtdickenänderung des Materials bestimmt, wobei diese mit dem REM gemessen wird. Da die Proben aus einem zusammenhängenden Bereich eines Wafers entnommen werden, kann von einer gleichen Ausgangsschichtdicke ausgegangen werden. Bei keramischen Beschichtungen kann dies anhand der Übereinstimmung der durch Interferenz hervorgerufenen Farbe der Proben leicht überprüft werden.

7.2.1 Aluminium und Silikon

Versuchsdurchführung

Für die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit von Aluminium wurde ein Wafer mit 1900 nm Siliziumoxid per PECVD und 200 nm Aluminium mit einem Kupferanteil von 0,5 % (AlCu) durch Sputtern beschichtet. Anschließend wurde der Wafer in quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 5 mm gesägt. Einzelne Proben wurden dann bei 150 °C in PBS in Autoklaven mit Silikoneinsatz gelagert. Die Konvektion im Autoklaven wurde durch einen Rührfisch unterstützt. Die Lagerdauer betrug 3 h. Um die passivierende Wirkung des Silikons zu prüfen, sind zum einen einzelne Bereiche der Proben vor der Lagerung mit dem Silikon Sylgard 184 beschichtet worden. Zum anderen wurden Proben mit dem Silikon Nusil Med-6015 beschichtet. Die Proben



Abbildung 41 a) Mit dem Silikon Nusil Med-6015 beschichteter Aluminiumfilm. In der Probenmitte ist der delaminierte Bereich zu sehen. b) Probe nach Lagerung im Autoklaven und Entfernung der Silikonbeschichtung: Der delaminierte Bereich ist stark korrodiert, während der Aluminiumfilm im übrigen Bereich unversehrt ist.

wurden dabei so modifiziert, dass das Silikon in der Probenmitte keinen Kontakt zum Aluminium und somit keine Haftung aufwies (Abbildung 41 a).

Ergebnis

Das Aluminium wurde in den ungeschützten Bereichen vollständig von der Probe geätzt. Die mit Silikon passivierten Bereiche blieben bis auf eine geringfügige Unterätzung unverändert (Abbildung 42 a). Dieses Ergebnis wurde auch durch die REM-Aufnahme eines Probenquerschnitts bestätigt (Abbildung 42 b). Ebenso korrodierte das Aluminium in den modifizierten Bereichen, die keine Haftung zum Silikon hatten (Abbildung 41 b).

Diskussion

Das Ergebnis bestätigt die bekannte Anfälligkeit von Aluminium zur Korrosion in chloridhaltigen Lösungen. Das Chlor greift die schützende Oxidschicht des Aluminiums an:

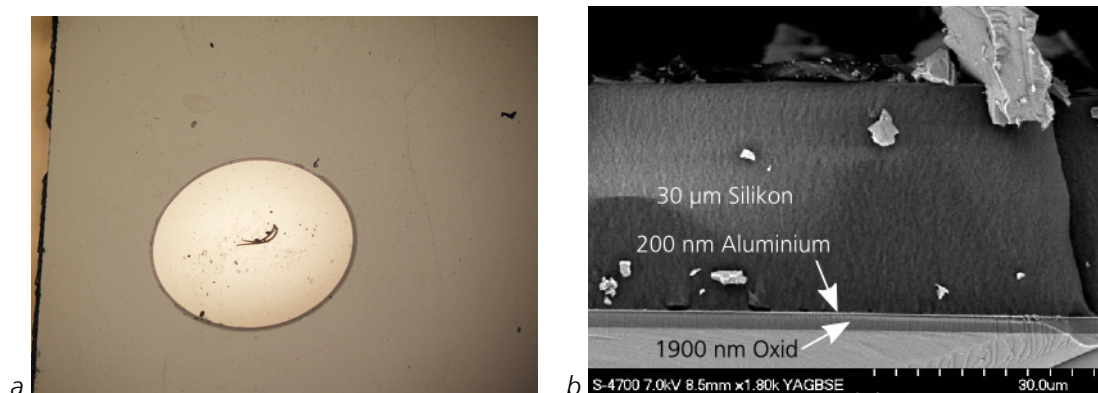


Abbildung 42 a) Mikrofotografie eines Silikontropfens, der die darunter liegende Aluminiumschicht vor Korrosion schützt. b) Der REM-Querschnitt zeigt den Schichtaufbau der Probe.

Dies legt das Aluminium frei, welches bei der Reaktion mit Wasser und Chlor-Ionen in Lösung geht und schließlich zu $\text{Al}(\text{OH})_3$ umgewandelt wird [164,165]. Das Silikon weist eine ausreichende Haftung zur Al_2O_3 -Oberfläche auf und kann daher die Schicht schützen.

Anders verhält es sich in den Bereichen der Probe, die so modifiziert wurden, dass das Silikon keine Haftung zur Probe aufweist. Hier sammelte sich Wasser zwischen dem Silikon und der Probenoberfläche an und es kam zu einer Korrosion der Aluminiumschicht (Abbildung 41 b). Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer hydrolysestabilen Verbindung zwischen Polymeren wie Silikon und der sich darunter liegenden hermetisch dichten Schicht, um eine erfolgreiche Verkapselung zu gewährleisten (Hypothese, Kapitel 2). Weiterhin zeigt der Versuch die sehr gute Hydrolysestabilität des Silikons (siehe auch Kapitel 4.3.3).

7.2.2 Siliziumoxid-Siliziumnitrid-Schichtstapel

Der Schichtstapel aus Siliziumnitrid auf Siliziumoxid wird in der CMOS-Technologie standardmäßig als Passivierung für integrierte Schaltkreise verwendet und wurde daher zur Prüfung der Biostabilität im Autoklaven gelagert.

Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Proben wurde ein Silizium-Wafer mit 750 nm Siliziumoxid mit 2 % Phosphor per PECVD und 500 nm Siliziumnitrid per PECVD beschichtet. Der Wafer wurde anschließend bei 440 °C in Formiergas getempert und in 2 cm x 1 cm große Proben vereinzelt. Die Proben wurden dann bei 164 °C in 7 ml PBS in Autoklaven mit Tefloneinsatz gelagert. Die Lagerdauer betrug 46 Stunden.

Ergebnis

Die Auswirkungen der Lagerung im Elektrolyten werden anhand der REM-Querschnitte in Abbildung 43 deutlich. Der abgeschiedene Schichtstapel ist nicht mehr zu erkennen und der Silizium-Wafer wurde bis zu 8 µm tief angeätzt. Die Ätzung zeigt zum Teil die für das Nassätzen von Silizium-Wafern mit der Kristallebene (100) typischen Winkel von 55°. Die Schicht auf dem Wafer wurde mit einer EDX-Analyse auf ihre Zusammensetzung untersucht. Dabei wurde ausschließlich Silizium und Sauerstoff festgestellt.

Diskussion

Der Abtrag der Schicht aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid sowie der starke Angriff des Wafers machen deutlich, dass die bei CMOS-Technologie übliche Passivierung für

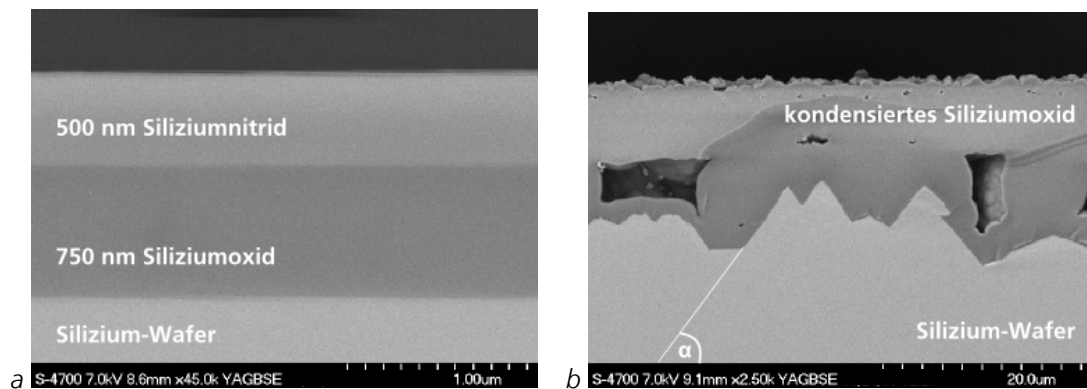


Abbildung 43 REM-Querschnitte von Proben vor (a) und nach (b) der Lagerung im Autoklaven. Der Winkel α weist den für das Nassätzen von (100) Silizium-Wafern typischen Wert von 55° auf.

Langzeitimplantate ungeeignet ist. Die auf dem Wafer nach der Lagerung entstandene Schicht ist amorphes Siliziumoxid, welches beim Abkühlen des Autoklaven durch Kondensation von gelöster Kieselsäure entstanden ist (siehe Kapitel 3.2.2).

7.2.3 Siliziumoxid

Für die bessere Charakterisierung der Biostabilität des Siliziumoxid-Siliziumnitrid-Schichtstapels wurde die Siliziumoxidschicht separat untersucht.

Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Proben wurde ein Silizium-Wafer mit 750 nm Siliziumoxid mit 2 % Phosphor per PECVD beschichtet. Der Wafer wurde anschließend bei 440°C in Formiergas getempert und in $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ große Proben vereinzelt. Die Proben wurden dann bei 150°C in 7 ml PBS im Autoklaven mit Tefloneinsatz gelagert, wobei die Konvektion im Elektrolyten durch einen Rührfisch unterstützt wurde. Die Proben wurden unterschiedlich lange in Autoklaven gelagert und die Änderung der Schichtdicke wurde jeweils mit dem REM bestimmt.

Ergebnis

In Abbildung 44 ist der Schichtabtrag der Proben für unterschiedlich lange Lagerdauern in Bezug zur Referenzprobe P1 dargestellt. Der Schichtabtrag nimmt mit der Zeit zu und beträgt entsprechend der Steigung der Regressionsgeraden 84 nm/h .

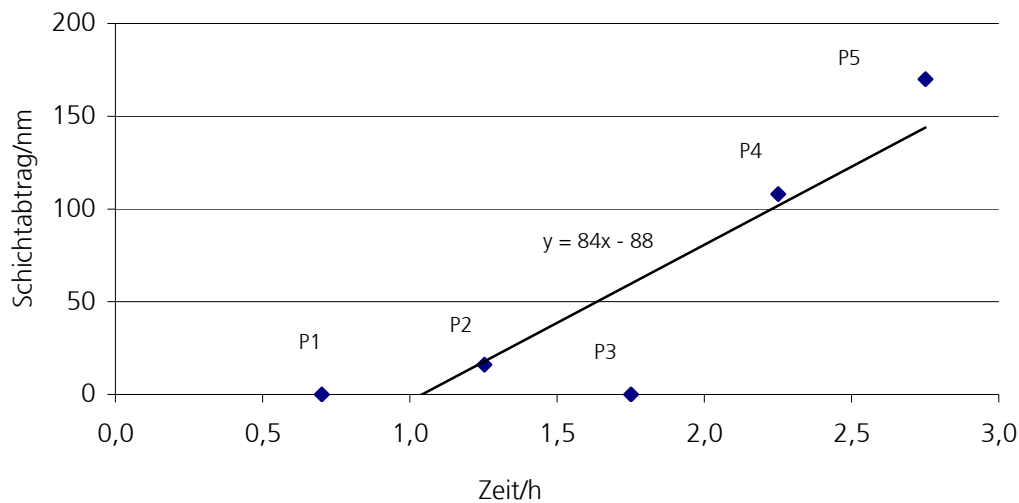


Abbildung 44 Schichtabtrag mit Regressionsgerade für Siliziumoxid-Proben (P1-P5) nach unterschiedlich langer Lagerung im Autoklaven bei einer Temperatur von 150 °C.

Diskussion

Der geringe Schichtabtrag bei Probe 3 kann durch eine Verschmutzung der Probenoberfläche, Rückstände im Autoklaven oder eine Klemmung des Rührfisches verursacht worden sein. Die mittels Regressionsgerade ermittelte Abtragsrate wird dadurch nur geringfügig beeinflusst.

7.2.4 Siliziumnitrid

Für die bessere Charakterisierung der Biostabilität des Siliziumoxid-Siliziumnitrid-Schichtstapels wurde das Siliziumnitrid separat untersucht.

Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Proben wurde ein Silizium-Wafer mit 500 nm Siliziumnitrid per PECVD beschichtet. Der Wafer wurde anschließend bei 440 °C in Formiergas getempert und in 2 cm x 1 cm große Proben vereinzelt. Die Proben wurden dann bei 130, 140 und 150 °C in 14 ml PBS im Autoklaven mit Silikoneinsatz gelagert, wobei die Konvektion im Elektrolyten durch einen Rührfisch unterstützt wurde. Die Proben wurden unterschiedlich lange in Autoklaven gelagert. Die Änderung der Schichtdicke wurde jeweils mit dem REM bestimmt.

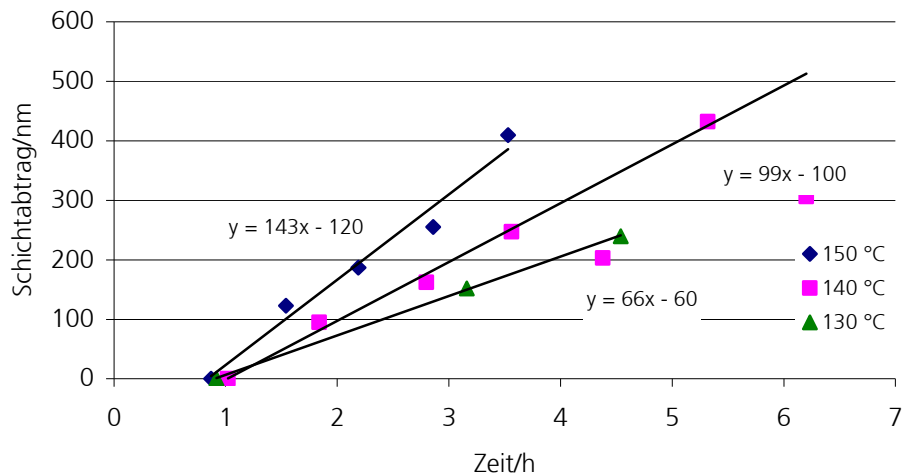


Abbildung 45 Gemessener Schichtabtrag mit Regressionsgerade für Siliziumnitrid nach unterschiedlich langer Lagerung im Autoklaven bei drei verschiedenen Temperaturen.

Ergebnis

Abbildung 45 zeigt den Schichtabtrag der Siliziumnitrid-Proben bei den drei unterschiedlichen Temperaturen. Die Schichtabtragsrate nimmt mit steigender Temperatur zu und beträgt 143, 99 und 66 nm/h für 150, 140 und 130 °C.

Diskussion

Die gute Linearität zwischen Schichtabtrag und Lagerdauer zeigt, dass die Reaktion des Siliziumnitrids mit dem Elektrolyten noch weit von ihrem Gleichgewicht entfernt ist und die Messwerte somit aussagekräftig sind. Die zwei stark abweichenden Messpunkte der Messung bei 140 °C wurden für die Ermittlung des Schichtabtrags nicht berücksichtigt, da die Werte auch im Vergleich zu der Messung bei 130 °C aus dem Rahmen fallen.

Anhand der Schichtabtragsrate der unterschiedlichen Temperaturen lässt sich mit der Arrheniusgleichung (Kapitel 4.4.5) die Aktivierungsenergie für die Reaktion mit dem Elektrolyten ermitteln. Dazu wird die Gleichung durch Logarithmieren linearisiert. Die Aktivierungsenergie lässt sich dann über die Steigung der Geraden berechnen. Für die gemessenen Schichtabtragsraten (Abbildung 46) ergibt sich die Aktivierungsenergie zu 0,57 eV. Die daraus resultierende Schichtabtragsrate bei 37 °C beträgt 3,8 μm/a. Dieser Wert ist mehr als fünfmal größer als die für PECVD-Si₃N₄ in vivo gemessenen 730 nm/a [31].

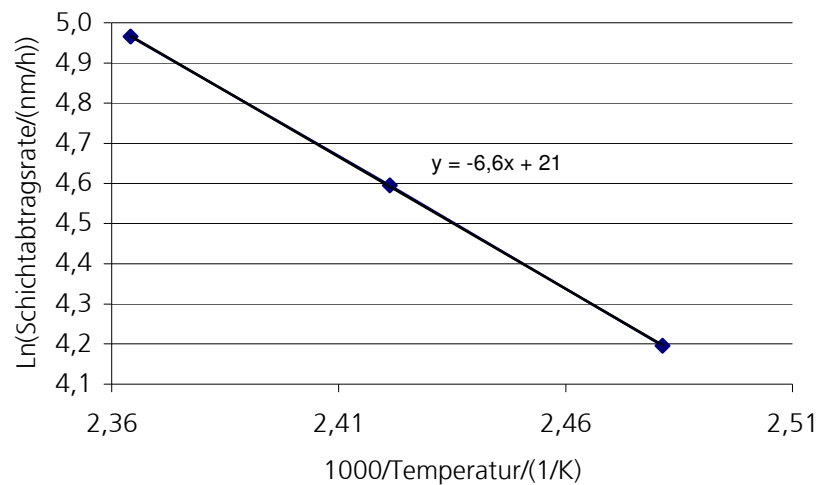


Abbildung 46 Gemessene Schichtabtragsraten von Siliziumnitrid für drei unterschiedliche Temperaturen. Die Regressionsgerade dient zur Ermittlung der Aktivierungsenergie.

7.2.5 Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2

Ein mit ALD erzeugtes Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2 wurde kürzlich erfolgreich für die Passivierung von organischen Schaltkreisen eingesetzt [107]. Hierbei diente es als Barriere gegen Wasserdampf und Sauerstoff. Durch die gute Korrosionsbeständigkeit des ZrO_2 ist das Laminat auch für die Verkapselung von Implantaten interessant (Kapitel 5.2.1).

Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Proben wurde ein Wafer per ALD¹ mit einem 100 nm dicken Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2 beschichtet. Dazu wurden die beiden Materialien abwechselnd in ca. 3 bis 4 nm dicken Schichten auf das Substrat abgeschieden. Die für den Prozess verwendeten Precursor sind Trimethylaluminum (TMA), Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV) (TDMA(Zr)) und Wasser. Die Prozesstemperatur betrug 170 °C. Anschließend wurde der Wafer in 2 cm x 2 cm große Proben vereinzelt. Die Proben wurden dann bei 150 °C in 13 ml PBS in Autoklaven mit Silikoneinsatz gelagert, wobei die Konvektion im Elektrolyten durch einen Rührfisch unterstützt wurde.

¹Die Beschichtung wurde freundlicherweise vom Institut für Hochfrequenztechnologie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

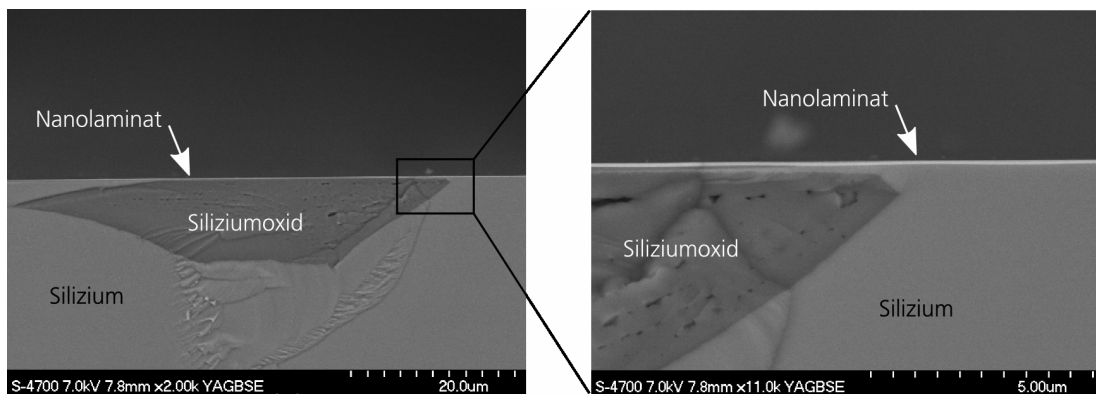


Abbildung 47 REM-Querschnitte der Probe nach einer Lagerung von 75 h. Das rechte Bild zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des im linken Bild markierten Bereichs.

Ergebnis

Die an einer Referenzprobe mit dem REM gemessene Schichtdicke für das Nanolaminat beträgt 92 nm. Nach der Lagerung von einer Probe für 24 h und einer zweiten für 75 h ergaben sich Schichtdicken von 85 und 80 nm. Teilweise hat sich unter dem Nanolaminat ein poröser Bereich gebildet (Abbildung 47), der mit einer EDX-Analyse als Siliziumoxid identifiziert werden konnte.

Diskussion

Die Abnahme der Schichtdicke des Nanolaminats ist nur geringfügig und bewegt sich in einem Bereich, der nahe der Messgenauigkeit des REMs liegt. Wahrscheinlich ist, dass der Abtrag von Al_2O_3 -Schichten zu der Verringerung der Schichtdicke geführt hat. Die Bildung des Siliziumoxids unterhalb des Nanolaminats weist auf Löcher in der Schicht hin, die eine Reaktion des Siliziumsubstrats mit dem Elektrolyten ermöglichen haben.

7.2.6 Tantalpentoxid

Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Proben wurde ein Wafer per PECVD mit 500 nm Si_3N_4 beschichtet und bei 440 °C in Formiergas getempert. Anschließend wurde er per ALD¹ mit einer 110 nm dicken Schicht aus Ta_2O_5 beschichtet. Die für den Prozess verwendeten Precursor sind T-Butylimidotris(dimethylamido)tantalum(V) und O_2 -Plasma. Die Prozesstemperatur betrug 300 °C. Der Wafer wurde in 2 cm x 1 cm große

¹Die Beschichtung wurde freundlicherweise von Oxford Instruments durchgeführt.

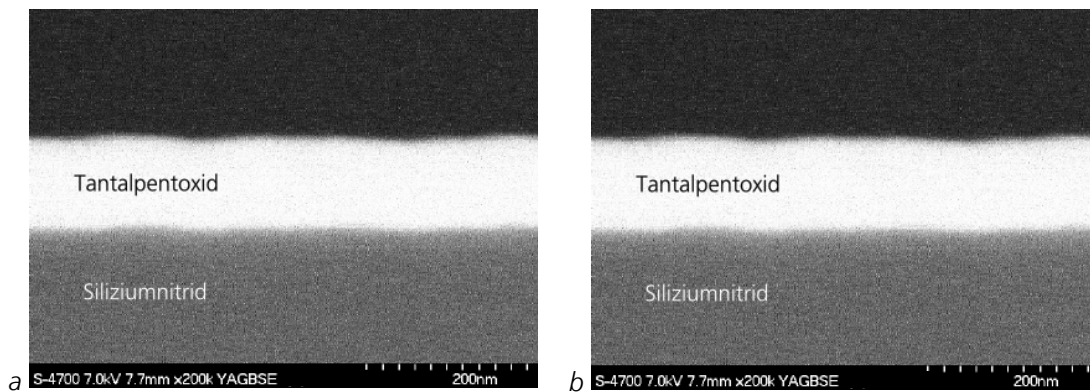


Abbildung 48 REM-Querschnitte der Ta_2O_5 -Proben: a) nach einer Lagerung von 234 h bei 160 °C und b) nach einer Lagerung von 18 h bei 250 °C.

Proben vereinzelt und bei 160 °C für 234 h und bei 250 °C für 18 h in 7 ml PBS in Autoklaven mit Tefloneinsatz gelagert.

Ergebnis

Die Dicke der Tantalpentoxidschicht beträgt nach der Lagerung im Autoklaven bei 160 °C 111 nm (Abbildung 48 a) und bei 250 °C 119 nm (Abbildung 48 b). Auf die bei 250 °C gelagerte Probe hat sich eine Siliziumoxidschicht mit einer Dicke von ca. 3 µm niedergeschlagen.

Diskussion

Die gemessene Schichtdicke der Ta_2O_5 -Schicht ist für die untersuchten Proben nach der Lagerung etwas größer als davor, was auf Messungenauigkeiten des REMs zurückgeführt werden kann. Die Schicht hat sich somit gegenüber dem Elektrolyten als sehr stabil erwiesen. Die Ablagerung auf der bei 250 °C gelagerten Probe wurde durch eine Beschädigung des siliziumsubstratschützenden Silikons verursacht. Die Temperatur von 250 °C und der dabei im Autoklaven herrschende Druck von 39,7 bar übersteigt die Belastbarkeit des Silikons.

7.2.7 Zusammenfassung

Die Beschichtung mit Silikon zeigte einen sehr guten Schutz des Aluminiumsubstrats. Auch die für den Autoklaven verwendeten Silikoneinsätze sowie der Silikonschutz des Siliziumsubstrats wiesen im Bereich bis 160 °C keine Degradation auf. Dies entspricht den guten Erfahrungswerten aus der Literatur (Kapitel 4.3.3).

Die Standardpassivierung aus Siliziumnitrid und Siliziumoxid zeigte bei der Lagerung im Autoklaven keine zufriedenstellende Stabilität. Eine weitergehende Untersuchung

Material	Aluminium	Silikon	Aluminium + Silikon	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ Laminat	Ta ₂ O ₅
biostabil	nein	ja	ja	nein	nein	ja	ja

Tabelle 15 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Lagerung der Materialien in Autoklaven mit Elektrolytlösung.

der Siliziumnitridschicht ergab für die Reaktion mit PBS eine Aktivierungsenergie von 0,57 eV und eine sich daraus berechnende Schichtabtragsrate von 4231 nm/a für eine Temperatur von 37 °C.

Das Nanolaminat aus Al₂O₃ und ZrO₂ zeigte nur eine geringfügige Änderung der Schichtdicke. Für die Schicht aus Tantalpentoxid konnte auch nach mehrtägiger Lagerung kein Schichtabtrag festgestellt werden. Daher können diese Materialien gegenüber PBS als inert angesehen werden (Tabelle 15).

7.3 Pinholetest mit Leckstrommessung

Die für dieses Testverfahren verwendeten Silizium-Wafer sind mit Bor p-dotiert (spezifischer Widerstand ca. 15 mΩcm) und besitzen auf der Oberseite eine epitaktisch aufgewachsene Siliziumschicht mit einem spezifischen Widerstand von ca. 50 Ωcm. Um die Bildung von Schottky-Kontakten mit der Waferoberfläche zu verhindern, wurde diese mit Bor stark p-dotiert (Dotierkonzentration ca. $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Bei einigen Wafern wurde für den Pinholetest auf das leitfähige Substrat eine Barriere aus 12 nm Titan und 80 nm Titannitrid und anschließend eine 1 µm starke Opferschicht aus Aluminium mit 0,5 % Kupfer aufgebracht. Die Materialien wurden jeweils durch Sputtern abgeschieden. Für eine einfache Kontaktierung des Substrats wurde auf die Waferrückseite probeweise eine Schicht aus Titan und Titannitrid abgeschieden. Dies brachte leider nicht den gewünschten Erfolg, da die Schicht eine zu geringe Haftfestigkeit aufwies. Der Grund für die schlechte Adhäsion lag wahrscheinlich in der nicht polierten Oberfläche der Waferrückseite. Die Kontaktierung der Proben erfolgte daher durch ein mechanisches Aufrauen der Rückseite (Entfernen des natürlichen Oxids). Die typische Messfläche betrug 0,5 cm² (siehe auch Kapitel 6.2).

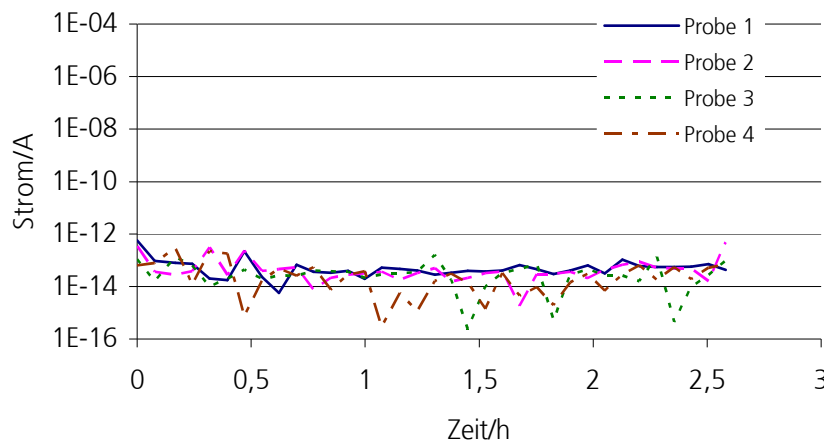


Abbildung 49 Zeitlicher Verlauf der Leckstrommessung für vier Proben, die mit ca. 1 mm dickem Silikon beschichtet sind.

7.3.1 Silikon

Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Proben wurde ein leitfähiger Wafer durch Gießen mit ca. 1 mm dickem Silikon (Sylgard 184) beschichtet. Die Waferrückseite wurde in Bezug zur Platinelektrode mit einer Spannung von -5 V beaufschlagt.

Ergebnis

Der für die vier Proben gemessene Leckstrom ist in Abbildung 49 zu sehen und beträgt durchschnittlich 50 fA.

Diskussion

Die Leckströme des Silikons sind sehr gering und bewegen sich unterhalb der Messgenauigkeit des Messaufbaus von ca. 1 pA. Der Silikonfilm kann daher als pinholefrei angesehen werden. Anhand der Messwerte ergibt sich für das Silikon ein spezifischer elektrischer Widerstand von ca. $10^{15} \Omega \text{cm}$. Der Wert liegt somit über den von Dow Corning spezifizierten $1,2 \cdot 10^{14} \Omega \text{cm}$.

7.3.2 Siliziumoxid-Siliziumnitrid-Schichtstapel

Messung an unstrukturierten Proben

Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Proben wurde ein leitfähiger Wafer mit Aluminium-Opferschicht per PECVD mit 750 nm Siliziumoxid mit 2 % Phosphor und 500 nm Siliziumnitrid

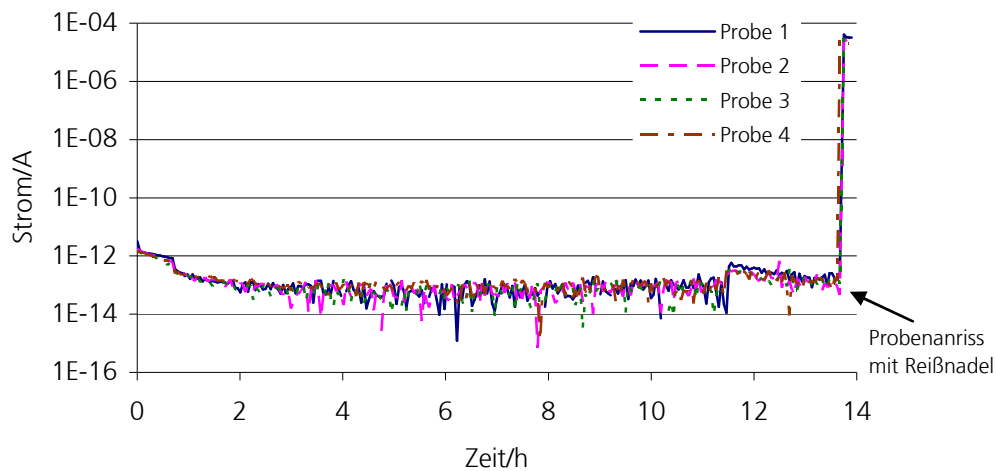


Abbildung 50 Zeitlicher Verlauf der Leckstrommessung für vier Proben, die mit einem Schichtstapel aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid beschichtet sind.

beschichtet. Die Waferückseite wurde in Bezug zur Platinelektrode mit einer Spannung von 5 V beaufschlagt.

Ergebnis

Der zeitliche Verlauf des für vier Proben gemessenen Stroms ist in Abbildung 50 zu sehen. Der Strom fällt schnell unter einen Wert von 1 pA ab. Am Ende der Messung wurden die Proben mit einer Reißnadel angerissen, um die korrekte Kontaktierung der Proben zu prüfen (Abbildung 51).

Diskussion

Die gemessenen Ströme von ca. 0,1 pA (Messgrenze des Aufbaus) entsprechen einem spezifischen Widerstand des Schichtstapels von ca. $10^{15} \Omega\text{m}$ und verdeutlichen somit die sehr guten Isolationseigenschaften der Schicht. Durch das Anreißen der

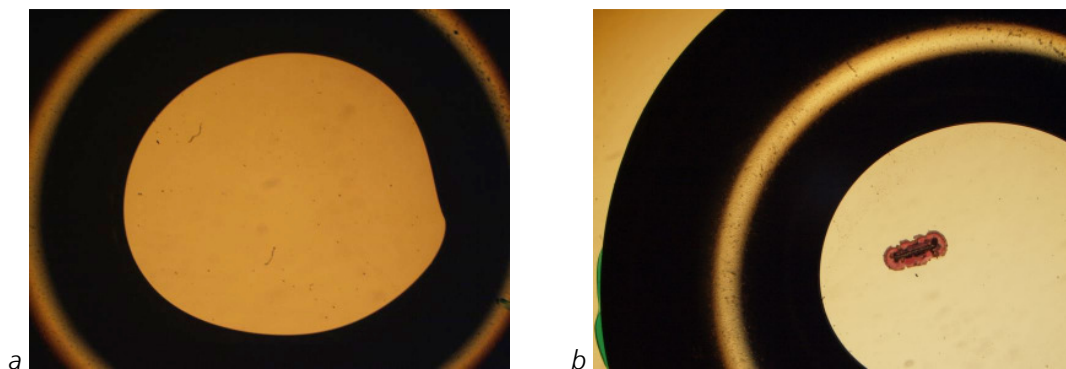


Abbildung 51 Mikrofotografie der Probe mit Silikondichtungsring (Durchmesser ca. 1,5 cm) vor der Messung (a) und nach dem Anreißen (b).

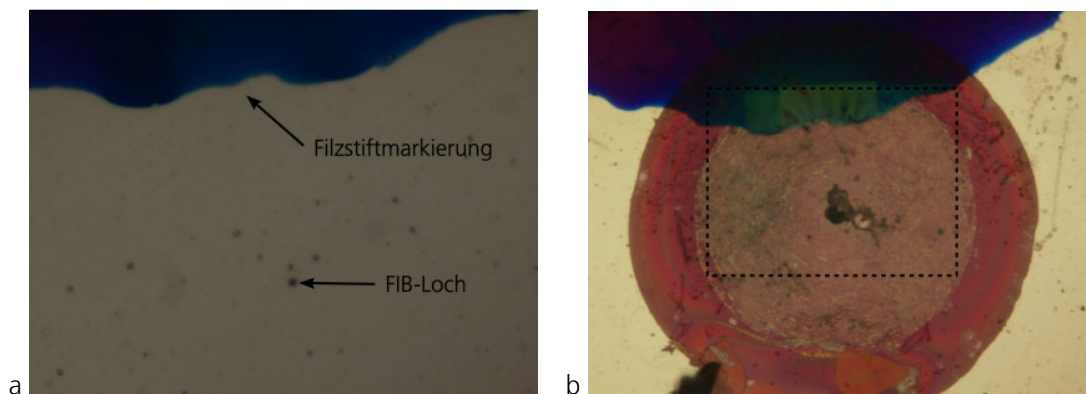


Abbildung 52 Mikrofotografie der Probe vor (a) und nach (b) dem Pinholetest, wobei Bild a den in Bild b markierten Bereich zeigt. Der mit dem FIB erzeugte ca. $1\mu\text{m}^2$ große Defekt (a) wurde durch die Ätzung der Opferschicht auf eine kreisförmige Fläche mit $220\mu\text{m}$ Durchmesser vergrößert (b). Die zuvor gesetzte Filzstiftmarkierung ermöglichte es das $1\mu\text{m}$ große Loch aufzuspüren.

Schicht kam der Elektrolyt mit der Opferschicht in Kontakt und das Aluminium wurde elektrochemisch geätzt, wodurch der fließende Strom stark anstieg. Der an der Anrissstelle stark unterätzte $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Schichtstapel der Probe ist in Abbildung 51 zu sehen. Der geringe Leckstrom der Proben und vor allem die bis auf die Anrissstellen intakte Opferschicht sind ein sicheres Merkmal für die Pinholefreiheit des Schichtstapels (siehe folgenden Versuch).

Messung der Empfindlichkeit des Testverfahrens

Versuchsdurchführung

Um die Empfindlichkeit des Testverfahrens zu prüfen, wurden wie im vorherigen Versuch hergestellte Proben verwendet, wobei der Oxid-Nitrid-Schichtstapel der Proben mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) in einem Bereich von ca. $1\mu\text{m}^2$ entfernt wurde (Abbildung 52 a). Die Waferrückseite wurde wiederum in Bezug zur Platinelektrode mit einer Spannung von 5 V beaufschlagt.

Ergebnis

Der mikrometergroße Defekt des Schichtstapels führte schon nach wenigen Minuten zu einem Strom im Mikroamperebereich (Abbildung 53). Das während der Messung abgetragene Aluminium vergrößerte den Defekt zu einer Unterätzung mit $220\mu\text{m}$ Durchmesser (Abbildung 52 b).

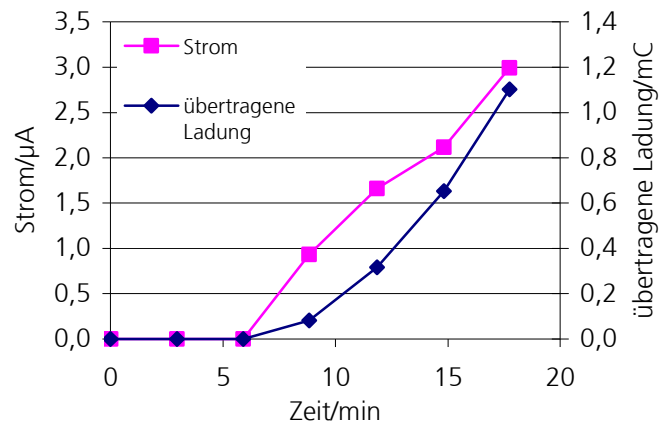


Abbildung 53 Zeitlicher Verlauf von Strom und übertragener Ladung für die mit einem $1\mu\text{m}^2$ großen Pinhole versehene Probe.

Diskussion

Das Testverfahren erlaubte es, einen $1\mu\text{m}$ großen Defekt innerhalb weniger Minuten durch Ätzung der Opferschicht so zu dekorieren, dass er auch mit bloßem Auge zu erkennen war. Über die aus dem Stromfluss berechnete Ladungsmenge (Abbildung 53) kann mit dem Faradayschen Gesetz (Gleichung (19) in Kapitel 6.2.2) die Masse der geätzten Aluminiumopferschicht berechnet werden. Dies erlaubt dann direkt die abgetragene Fläche zu berechnen. Für den durchgeführten Versuch ergab sich, mit einer Dichte des Aluminiums von $2,7\text{g/cm}^3$ und einem Übertrag von zwei Elektronen pro Mol Aluminium, ein Kreisdurchmesser von $206\mu\text{m}$. Dies entspricht gut dem mit dem Mikroskop bestimmten Wert von $220\mu\text{m}$.

Durch einen Verschluss der Unterätzung mit Silikon, konnte der gemessene Strom auf einen Wert von ca. 1pA reduziert werden, was nahezu dem Leckstrom einer intakten Schicht entspricht (Abbildung 50).

Die schnelle Detektion des $1\mu\text{m}$ großen Defekts legt den Schluss nahe, dass es mit dem Testverfahren möglich sein sollte, auch noch deutlich kleinere Pinholes zu erkennen. Limitierend wirkt hierbei der hydrodynamische Radius der an der Ätzung der Opferschicht beteiligten Ionen. Er ist bei den Al^{3+} -Ionen mit $0,48\text{nm}$ am größten [166]. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass auch Pinholes mit einem Durchmesser von 10nm noch erkannt werden können.

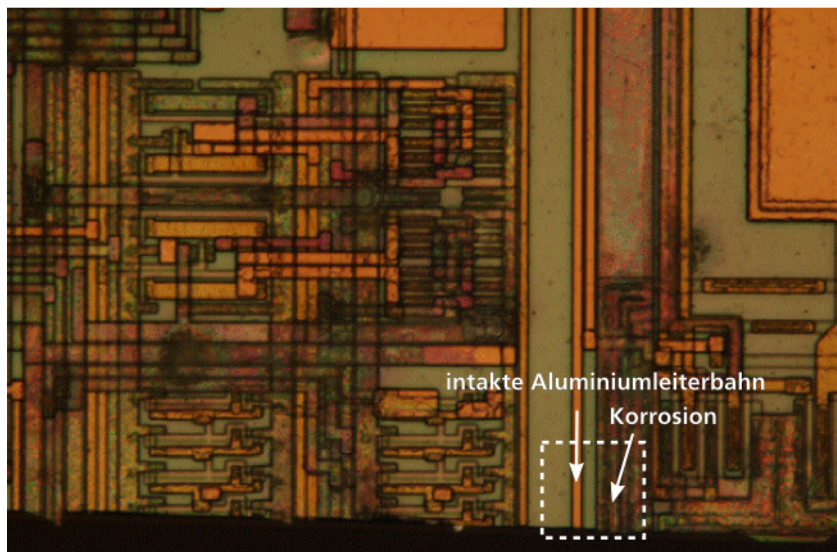


Abbildung 54 Die Mikrofotografie zeigt einen Ausschnitt des ASICs nach dem Pinholetest. Die verfärbten Bereiche sind ein Indiz für die Korrosion der Aluminiummetallisierung. Der markierte Bereich ist in Abbildung 55 näher dargestellt. Exemplarisch sind eine intakte Aluminiumleiterbahn sowie ein von Korrosion betroffener Bereich markiert.

Messung an einem ASIC

Die Aluminiumleiterbahnen eines CMOS-Chips dienen bei diesem Versuch als Opferschicht. Der Kontakt zum p-dotierten Substrat ist bei den n-Kanal-Feldeffekttransistoren durch die Verbindung der Metallisierung zu den Source-, Drain- und Bulkkontakten der n-Kanal-Feldeffekttransistoren gegeben [167]. Durch das positive Potential des Substrats in Bezug zur Platinelektrode ist der pn-Übergang zwischen dem p-dotierten Substrat und den n-dotierten Source-Drain-Kontakten des Transistors in Durchlassrichtung geschaltet. Bei den p-Kanal-Feldeffekttransistoren kann Aufgrund der in Sperrrichtung gepolten pn-Übergänge der Source-Drain-Kontakte nur die Kontaktierung der n-Wanne zum Stromfluss beitragen.

Versuchsdurchführung

Es wurde ein Wafer mit ASICs verwendet, die mit der Standardpassivierung aus 750nm Siliziumoxid mit 2 % Phosphor und 500nm Siliziumnitrid beschichtet waren. Die Bondpads der ASICs waren nicht geöffnet und das Substrat wurde mit einer Spannung von 5V in Bezug zur Platinelektrode beaufschlagt.

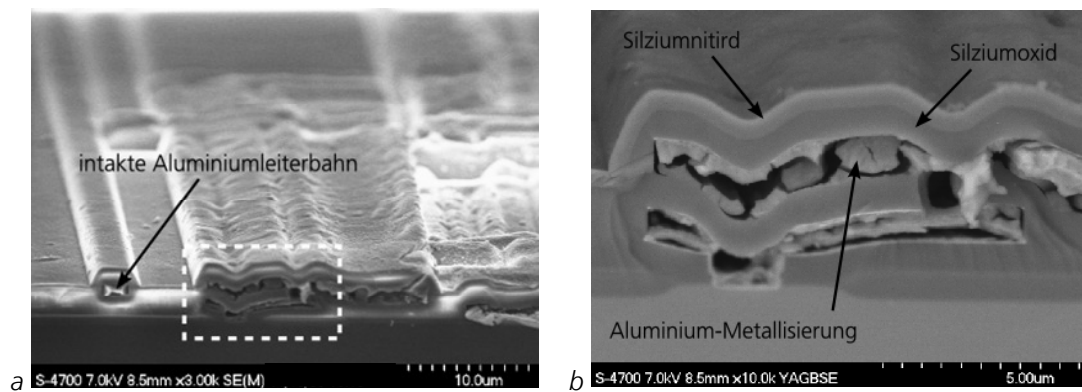


Abbildung 55 REM-Querschnitt des in Abbildung 54 markierten Bereichs. Bild a zeigt eine intakte Leiterbahn und im markierten Bereich, der in Bild b vergrößert dargestellt ist, Leiterbahnen, die von Korrosion betroffen sind.

Ergebnis

Die untersuchten ASICs zeigten alle Verfärbungen, wie in Abbildung 54 dargestellt. Eine weitere Untersuchung mit dem REM (Abbildung 55) ergab, dass die Verfärbungen durch die Korrosion der Aluminiumleiterbahnen hervorgerufen wurden.

Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass der per PECVD abgeschiedene Oxid-Nitrid-Schichtstapel ASICs in Elektrolytlösung nicht ausreichend schützen kann. Auf der planaren Aluminium-Opferschicht konnte der Schichtstapel pinholefrei abgeschieden werden und hat so zuverlässig gegen Korrosion geschützt. Die Topographie des ASICs scheint hingegen eine pinholefreie Abscheidung des Schichtstapels nicht zu erlauben. Es ist daher zu empfehlen, die Oberfläche des ASICs vor dem Aufbringen der Passivierung zu planarisieren.

7.3.3 Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2

Versuchsdurchführung

Das 100nm starke Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2 wurde per ALD, wie in Abschnitt 7.2.5 beschrieben, auf einen leitfähigen Wafer abgeschieden. Die Waferrückseite wurde in Bezug zur Platinelektrode mit einer Spannung von -5V beaufschlagt.

Ergebnis

Die Mehrzahl der Proben zeigte während der Messung Ströme von über $1\mu\text{A}$ (Abbildung 56). Bei größeren Pinholes (Abbildung 57) konnte beobachtet werden, wie

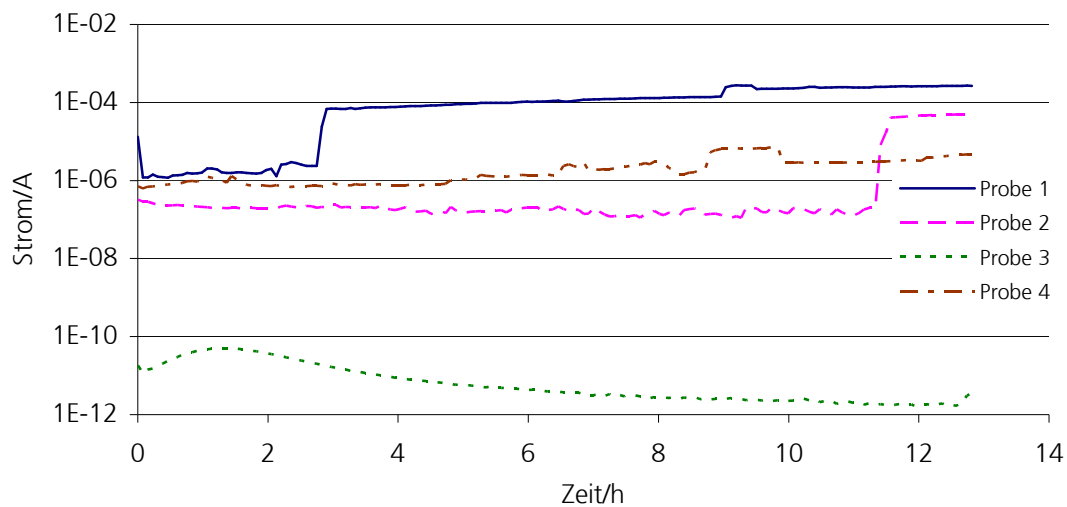


Abbildung 56 Stromverlauf des Pinholetests für die mit dem 100nm dicken Nanolaminat beschichteten Proben.

Gasblasen von der Probenoberfläche aufgestiegen sind. Der Strom, der für Probe 1 gemessen wurde, beträgt nur einige Picoampere und es konnte keine Gasentwicklung festgestellt werden. Eine Untersuchung von Ablagerungen, wie sie bei dem Defekt in Abbildung 57 b zu sehen sind, ergab, dass diese aus Magnesium, Sauerstoff und Chlor bestehen.

Diskussion

Es kann nur bei Probe 1 von einer pinholefreien Schicht ausgegangen werden, da alle anderen Proben unverhältnismäßig große Ströme und Gasentwicklung zeigten. Die große Anzahl an Defekten bei den anderen Proben ist wahrscheinlich auf Verschmutzungen des Wafers zurückzuführen.

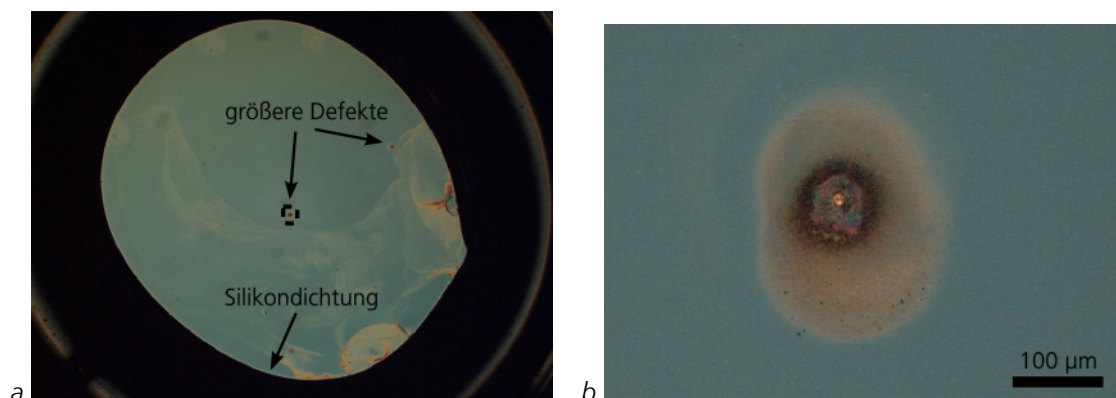
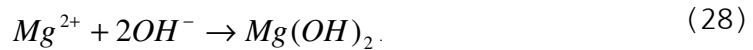


Abbildung 57 Mikrofotografien von Probe 1 nach durchgeführtem Pinholetest. Bild a zeigt den untersuchten Bereich der Probe mit sichtbaren Defekten. Der markierte Defekt ist in Bild b vergrößert dargestellt.

Die Ergebnisse der EDX-Untersuchung lassen auf Mg(OH)_2 oder Mg(OH)Cl schließen. Als Quelle der Ablagerung kommt eine MgCl_2 -Verunreinigung des verwendeten Elektrolyten in Frage. MgCl_2 ist in Wasser gut löslich. Wird die Lösung jedoch basisch, bildet sich Magnesiumhydroxid, welches rasch ausfällt [16]:



Die Magnesiumhydroxid-Ablagerungen finden sich vor allem an den Defekten der Schicht, da an diesen Wasser zu Wasserstoff und OH^- -Ionen reduziert wird und somit ein lokal basischer pH-Wert entsteht [168]. Magnesiumchlorid eignet sich somit bei kathodischer Polarisation des Substrats auch zur Dekoration von Defekten.

7.3.4 Tantalpentoxid

Versuchsdurchführung

Das 100 nm starke Nanolaminat aus Ta_2O_5 wurde per ALD, wie in Abschnitt 7.2.6 beschrieben, auf einen leitfähigen Wafer abgeschieden. Die Waferrückseite wurde in Bezug zur Platinelektrode mit einer Spannung von -3 V und -5 V beaufschlagt.

Ergebnis

Bei einer Spannung von -3 V zeigten Probe 2 und 3 Ströme von ca. 100 pA und Probe 1 und 4 Ströme von 1 μA und 100 nA. Durch die Verringerung der Spannung auf -5 V stiegen die gemessenen Ströme schließlich für alle vier Proben auf über 100 μA an (Abbildung 58 a). Bei den Proben 2 und 4 wurden die Defekte durch eine Verbreiterung des Dichtungsrings mit Silikon isoliert. Die Fläche mit Elektrolytkontakt hat sich dadurch von ca. 0,5 cm^2 auf 0,02 cm^2 (Probe 2) und 0,15 cm^2 (Probe 4) verringert. Die bei einer Spannung von -5 V gemessenen Ströme befinden sich im Bereich von 100 pA (Abbildung 58 b).

Diskussion

Die hohen Ströme, die bei der Spannung von -3 V bei Probe 1 und 4 gemessen wurden, lassen direkt auf Defekte in der Tantalpentoxidschicht schließen (Abbildung 58 a). Durch die Herabsenkung der Spannung auf -5 V werden die Defekte anhand des starken Stromanstiegs auch bei Probe 2 und 3 deutlich sichtbar. Eine nähere Untersuchung des Defekts bei Probe 3 zeigt die schon bei der Untersuchung des Nanolaminats festgestellten Magnesiumhydroxidablagerungen (Abbildung 59 a). Durch eine Spülung mit Salzsäure wandelt sich das Magnesiumhydroxid in lösliches Magnesiumchlorid und Wasser um und kann so von der Substratoberfläche entfernt

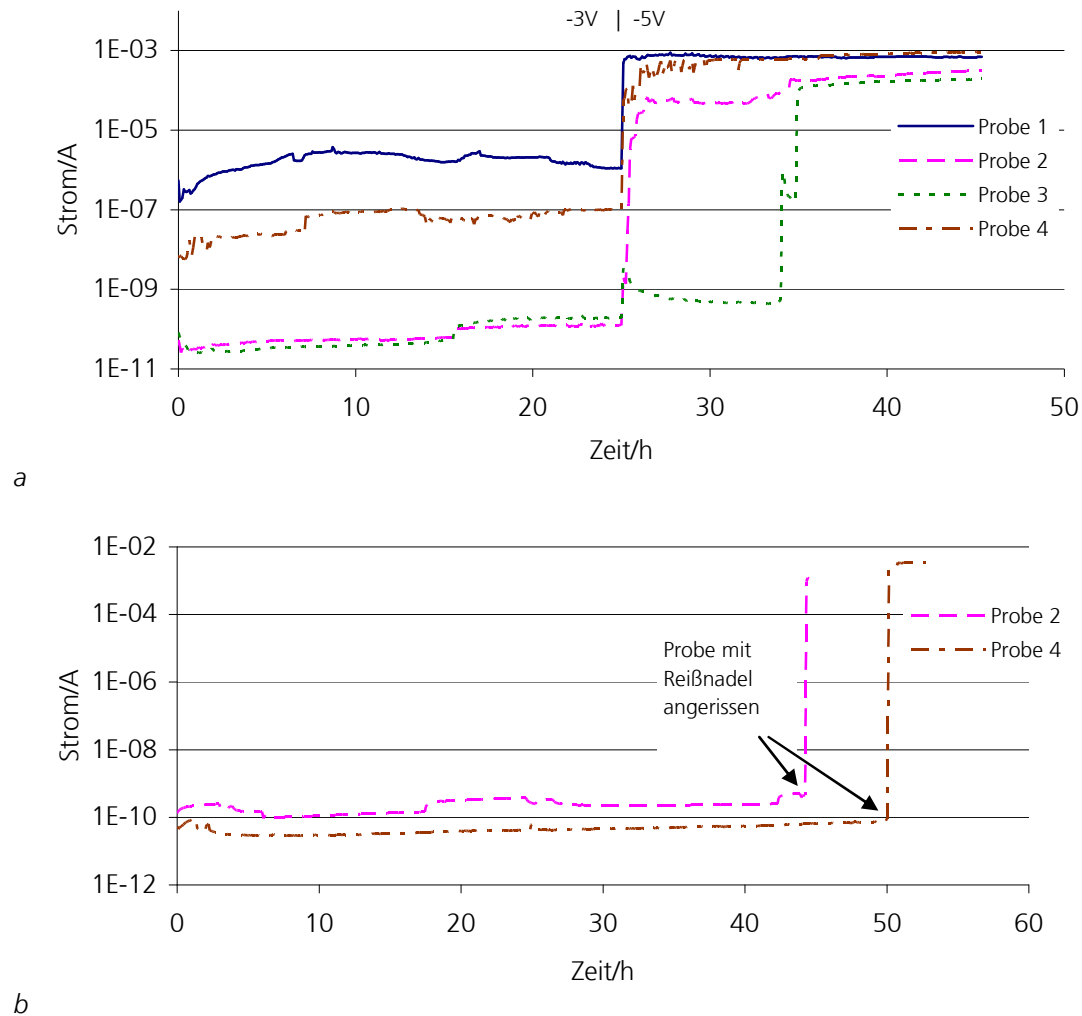


Abbildung 58 Stromverlauf des Pinholetests für die mit 100nm Tantalpentoxid beschichteten Proben. a) Nach 25h wurde die Spannung von -3V auf -5V verringert. b) Die Defekte wurden für zwei der in Bild a untersuchten Proben mit Silikon isoliert, um diese bei einer Spannung von -5V erneut zu vermessen.

werden (Abbildung 59b). Die EDX-Analyse der Probe ergab für Punkt 1 und 3 die Elemente Silizium und Sauerstoff sowie für Punkt 2 zusätzlich das Element Tantal (Abbildung 59c). Damit lassen sich die zu Punkt 1 und 3 entsprechenden Bereiche eindeutig einem Defekt der Tantalpentoxidschicht zuordnen.

Es ist dabei wahrscheinlich, dass der kleine Defekt bei Punkt 3 schon zu Beginn der Messung vorhanden war und die durch die Spannungserhöhung vergrößerte Wasserstoffentstehung zu den in der REM-Aufnahme sichtbaren Rissen der Schicht geführt hat. Dies würde dann auch den stufenweise erfolgenden Anstieg des gemessenen Stroms bei Probe 3 erklären (Abbildung 58a).

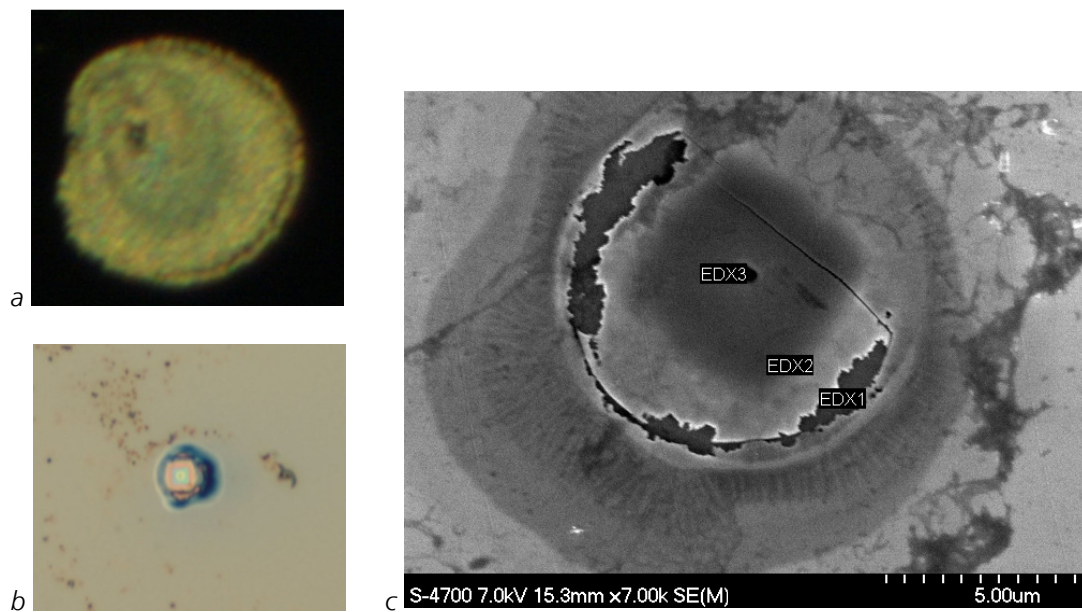


Abbildung 59 Mikrofotografien (a, b) und REM-Aufnahme (c) von Probe 3 nach durchgeführtem Pinholetest. Bild a zeigt die Magensiumhydroxidablagerung an einem Defekt, die durch Spülung mit Salzsäure entfernt wurde (b). Bild c zeigt den Defekt mit den Positionen der drei EDX-Analysen.

Die Isolation der Defekte von Probe 2 und 4 mit Silikon hat auch bei einer Spannung von -5V zu einem niedrigen und weitgehend stabilen Leckstrom geführt (Abbildung 58b). Ein wie zuvor gemessener Stromanstieg blieb aus. Dies zeigt, dass auch die Defekte der Tantalpentoxidschicht mit Verunreinigungen zu erklären sind und nicht auf die Materialeigenschaften der Schicht zurückzuführen sind.

7.3.5 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass mit der Leckstrommessung Pinholes mit einem Durchmesser von 1 µm rasch erkannt werden. Eine Markierung der Pinholes wurde durch das Ätzen der Aluminiumopferschicht oder die Ablagerung von Magnesiumoxid erreicht. Der geringe hydrodynamische Radius, der bei der Ätzung der Opferschicht beteiligten Ionen, erlaubt es wahrscheinlich auch Pinholes mit einer Größe von 10 nm noch sicher zu erkennen.

Das durch Gießen aufgebraute Silikon war pinholefrei. Die Leckstrommessung ergab Werte von deutlich unter 1 pA. Dies bestätigt die im Allgemeinen sehr guten elektrischen Isolationseigenschaften von Silikon.

Material	Silikon	SiO ₂ + Si ₃ N ₄	SiO ₂ + Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ Laminat	Ta ₂ O ₅
Abscheideverfahren	Gießen	PECVD	PECVD	ALD	ALD
Probe	planares Substrat	planares Substrat	ASIC	planares Substrat	planares Substrat
Schichtdicke /nm	10 ⁶	750 + 500	750 + 500	100	100
Leckstrom	<<1 pA	<1 pA	µA	10 pA	100 pA
pinholefrei	ja	ja	nein	ja *	ja *

Tabelle 16 Zusammenfassung der Ergebnisse für den Pinholetest mit Leckstrommessung. *wies durch Verunreinigungen verursachte einzelne Defekte auf

Die untersuchte Standardpassivierung aus 750 nm Siliziumoxid und 500 nm Siliziumnitrid zeigte bei planaren Proben keine Pinholes und nur sehr geringe Leckströme von weniger als 1 pA. Bei der Verwendung des Schichtstapels für die Passivierung eines ASICs stellte sich ein Leckstrom im Mikroamperebereich ein, der zu einer Korrosion der Aluminium-Metallisierung führte und auf Defekte in der Schicht zurückzuführen ist. Die Defekte werden dabei durch die Topografie des ASICs verursacht.

Das per ALD abgeschiedene Ta₂O₅ und Al₂O₃/ZrO₂ Nanolaminat wies vereinzelt Pinholes auf, die mit Silikon abgedichtet werden konnten. Dies zeigt, dass die Defekte der nur 100 nm dicken Schichten wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind und keine Eigenschaft der Materialien sind.

7.4 Adhäsionstests

Die Untersuchung der Haftfestigkeit des medizinischen Silikons Med-6015 von Nusil wurde für Oberflächen aus Siliziumoxid, Siliziumnitrid, Tantalpentoxid, Aluminiumoxid, Polyimid und Gold durchgeführt. Um die Haftfestigkeit des Silikons für das jeweilige Material zu optimieren, wurde die Vernetzungstemperatur, der Anteil des Vernetzers sowie die Art der Oberflächenbehandlung variiert. Für die Vernetzungstemperaturen von 150, 85 und 25 °C betrug die Vernetzungsdauer 15 min, 45 min und mehr als 2 Tage, wobei die Temperatur von 25 °C für Raumtemperatur steht. Da zuerst das erste Substrat auf den Aluminiumhalter mit Epoxid fixiert wird und dann das zweite Substrat mit dem zu prüfenden Silikon auf das erste Substrat aufgeklebt wird, sieht das vernetzte Silikon zusätzlich die Vernetzungstemperatur für das Fixieren des zweiten

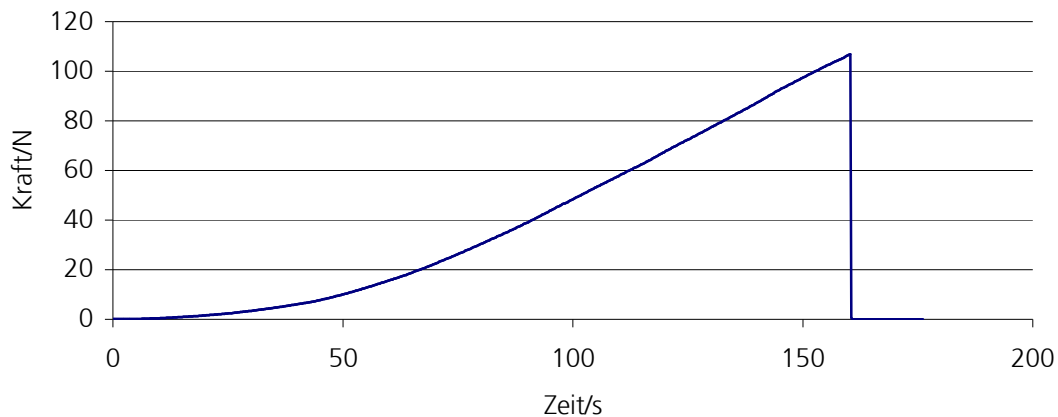


Abbildung 60 Typischer Kraftverlauf bei der Durchführung eines Adhäsionstests.

Aluminiumhalters mit Epoxid. Diese beträgt 120°C für eine Dauer von 20 min. Die Schichtdicke des Silikonfilms betrug zwischen 10 und 50 µm und zeigte keinen eindeutigen Einfluss auf die beim Adhäsionstest gemessene Haftfestigkeit¹. Das für die Oberflächenfunktionalisierung verwendete Sauerstoffplasma wurde bei einer Leistung von 600 Watt betrieben. Für jede untersuchte Prozessvariante wurden durchschnittlich fünf Proben verwendet.

Der typische zeitliche Verlauf der bei einem Adhäsionstest gemessenen Kraft ist in Abbildung 60 zu sehen. Sie beträgt zu Anfang Null und steigt dann, durch den sich mit einer Geschwindigkeit von 3,2 mm/min bewegenden Schlitten (Kapitel 6.3.4 Abbildung 34), bis zum Bruch der Verbindung stetig an. Über die Fläche der Klebeverbindung wird schließlich die Haftfestigkeit berechnet. Die in Abbildung 60 zu sehende Messdauer von über zwei Minuten entspricht einer Dehnung von mehr als 6,4 mm. Diese entfällt fast vollständig auf die Dehnung des zur Fixierung der Probe verwendeten Seils.

Bei dem Versagen der Klebeverbindung konnte für die untersuchten Materialien meist eine Mischung aus kohäsivem und adhäsivem Versagen des Silikons festgestellt werden (Abbildung 61). Dabei zeigte sich, dass der kohäsive Anteil mit steigender Vernetzungstemperatur des Silikons abnahm. Dies lässt sich durch die thermischen Spannungen erklären, die von den stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Siliziumsubstrats (2,6 ppm/K) und des Silikons

¹ Es gibt Untersuchungen, die für einen ähnlichen Adhäsionstest zeigen, dass für dünne elastische Klebefilme eine Abhängigkeit zwischen der Filmdicke und der Haftfestigkeit der Klebeverbindung besteht [169].

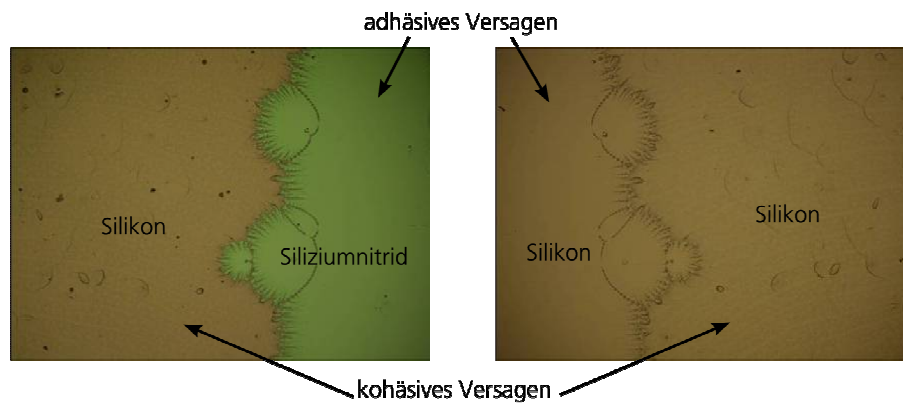


Abbildung 61 Mikrofotografie der Oberfläche einer Klebeverbindung nach dem Bruch. Das linke Bild zeigt den einen und das rechte Bild den anderen Teil der Verbindung.

(310 ppm/K) herrühren. Die thermischen Spannungen verursachen tensilen Stress im Silikon, der zur Substratoberfläche hin zunimmt und somit den adhäsiven Versagensmechanismus begünstigt.

7.4.1 Siliziumoxid

Versuchsdurchführung

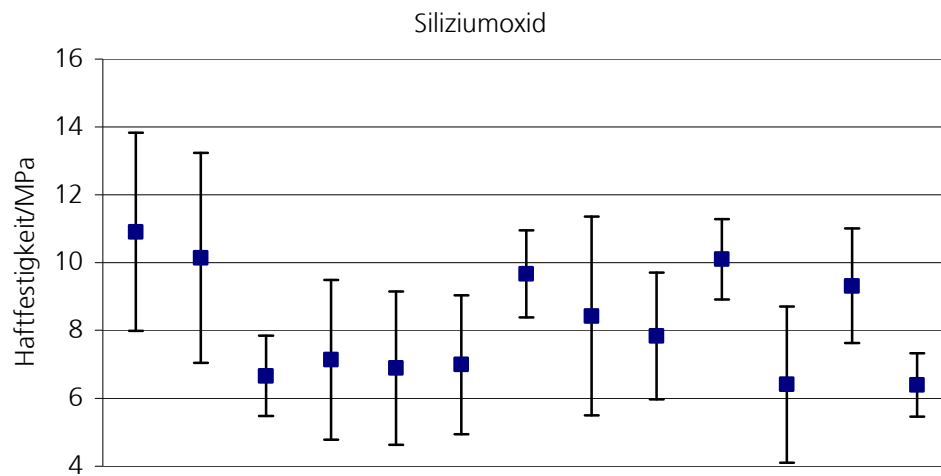
Auf einen Silizium-Wafer wurden mit PECVD 750 nm Siliziumoxid mit 2 % Phosphor abgeschieden (PSG). Anschließend wurde der Wafer bei 440 °C in Formiergas getempert und in Quadrate mit einer Kantenlänge von 3 mm vereinzelt. Bei der Herstellung der Proben wurden der Anteil des Vernetzers, die Vernetzungstemperatur sowie die Dauer der Plasmabehandlung variiert.

Ergebnis

Die Haftfestigkeit bewegte sich für die untersuchten Parameter zwischen 11 und 6 MPa (Abbildung 62). Unabhängig von der Vernetzungstemperatur konnten bei einer Sauerstoffplasmadauer von 10 min und einem Vernetzeranteil von 10 % hohe Haftfestigkeiten von 9,3 bis 10,1 MPa erzielt werden (Adhäsionstest 2, 7 und 12). Die geringste Haftfestigkeit wurde mit einem Vernetzeranteil von 20 % erzielt (Adhäsionstest 13).

Diskussion

Durch die Plasmabehandlung werden organische Verunreinigungen entfernt und die Oberfläche aktiviert, was zu der oben beschriebenen guten Haftfestigkeit führt (Kapitel 6.3.1). Der zu hohe Vernetzeranteil (enthält Si-H-Gruppen) von 20 % führt wahrscheinlich zu einer verringerten Vernetzungsdichte bzw. einem verringerten



Adhäsionstest	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Temperatur/°C	25	25	25	25	80	80	80	80	80	80	150	150	150
Vernetzer/%	10	10	15	15	10	10	10	15	15	15	10	10	20
O ₂ -Plasma/min	0	10	0	10	0	1	10	0	1	10	1	10	1

Abbildung 62 Adhäsionstests zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Haftfestigkeit des Silikons Nusil Med-6015 auf Siliziumoxid. Die Haftfestigkeit ist als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben.

Elastizitätsmodul des Silikons, welches wiederum zu einer verringerten Haftfestigkeit führt [169,170].

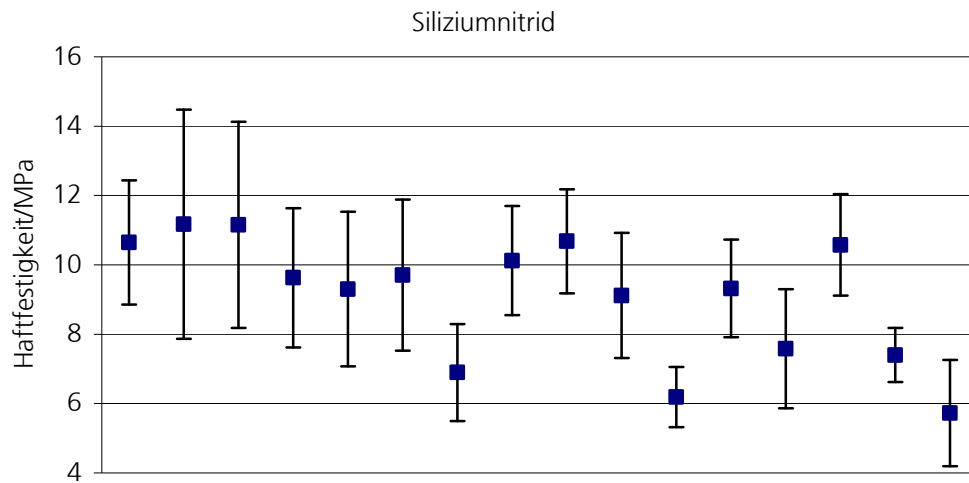
7.4.2 Siliziumnitrid

Versuchsdurchführung

Auf einen Silizium-Wafer wurden per PECVD 500 nm Siliziumnitrid abgeschieden. Anschließend wurde der Wafer bei 440 °C in Formiergas getempert und in Quadrate mit einer Kantenlänge von 3 mm vereinzelt. Bei der Herstellung der Proben wurde der Anteil des Vernetzers, die Vernetzungstemperatur sowie die Dauer der Plasmabehandlung variiert.

Ergebnis

Die für die verschiedenen Prozessvarianten gemessenen Haftfestigkeiten bewegen sich zwischen 5,7 und 11,1 MPa (Abbildung 63). Die beiden Adhäsionstests 11 und 16, mit einem Vernetzeranteil von 20 %, weisen die geringste Haftfestigkeit auf (siehe 7.4.1). Besonders hohe Haftfestigkeiten wurden bei der Vernetzung bei 25 °C (Raumtemperatur) erzielt.



Adhäsionstest	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Temperatur/°C	25	25	25	25	25	25	80	80	80	80	80	150	150	150	150	150
Vernetzer/%	10	10	10	15	15	15	10	15	15	15	20	10	10	15	15	20
O ₂ -Plasma/min	0	1	10	0	1	10	1	0	1	10	1	0	1	0	1	1

Abbildung 63 Adhäsionstests zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Haftfestigkeit des Silikons Nusil Med-6015 auf Siliziumnitrid. Die Haftfestigkeit ist als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben.

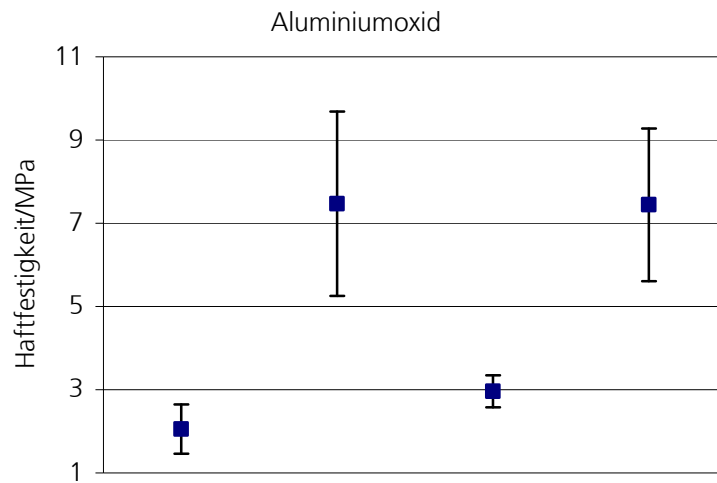
Diskussion

Die Haftfestigkeit des Silikons MED-6015 ist für Siliziumnitrid vergleichbar zu der von Siliziumoxid. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Oberfläche des Nitrids schon bei Raumtemperatur oxidiert und daher eine zu Siliziumoxid ähnliche Oberfläche bildet [152].

7.4.3 Aluminiumoxid – Al₂O₃/ZrO₂ Nanolaminat

Versuchsdurchführung

Auf einen Silizium-Wafer wurden per PECVD 1900nm Siliziumoxid und durch Sputtern 200nm Aluminium mit 0,5 % Kupfer abgeschieden. Das Aluminium bildete bei Kontakt mit Sauerstoff sofort eine passivierende Oxidschicht aus. Anschließend wurde der Wafer bei 440°C in Formiergas getempert und in Quadrate mit einer Kantenlänge von 3mm vereinzelt. Bei der Herstellung der Proben wurden die Vernetzungstemperatur sowie die Dauer der Plasmabehandlung variiert. Anhand der Erkenntnisse, die bei den Adhäsionstests für Siliziumoxid und Siliziumnitrid gewonnen wurden, wurde die Vernetzerkonzentration auf 10 % gesetzt und auf eine Untersuchung der Vernetzungstemperatur von 150°C verzichtet.



Adhäsionstest	1	2	3	4
Temperatur/°C	25	25	80	80
Vernetzer/%	10	10	10	10
O ₂ -Plasma/min	0	10	1	10

Abbildung 64 Adhäsionstests zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Haftfestigkeit des Silikons Nusil Med-6015 auf Aluminiumoxid. Die Haftfestigkeit ist als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben.

Ergebnis

Die gemessenen Werte für die Haftfestigkeit umspannten für die verschiedenen Prozessparameter einen Bereich von 2,1 bis 7,5 MPa (Abbildung 64). Durch die zehnminütige Plasmabehandlung, hat sich die Haftfestigkeit gegenüber dem Test ohne Plasmabehandlung um mehr als das Dreifache (Adhäsionstest 1 und 2) und gegenüber dem Test mit einminütiger Plasmabehandlung um mehr als das Doppelte verbessert (Adhäsionstest 3 und 4).

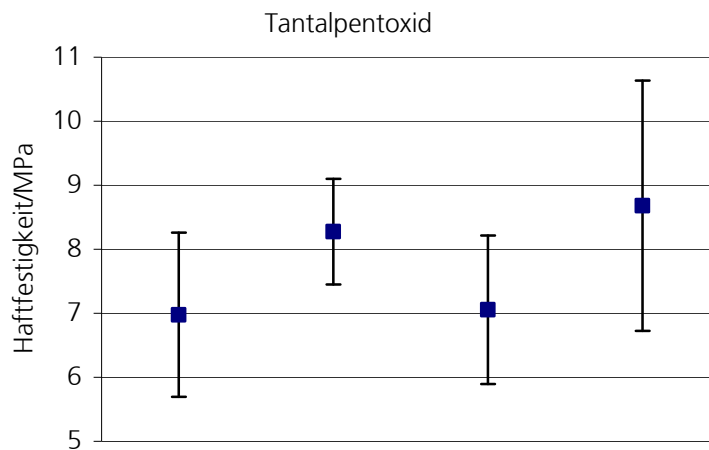
Diskussion

Die Sauerstoffplasmabehandlung hat die Haftfestigkeit durch die Reinigung der Oberfläche und das Erzeugen von OH-Gruppen stark verbessert [154]. Die Ergebnisse für Aluminiumoxid sind entsprechend auf das Nanolaminat aus Aluminiumoxid und Zirkonoxid übertragbar.

7.4.4 Tantalpentoxid

Versuchsdurchführung

Auf einen Silizium-Wafer wurden per PECVD 500 nm Siliziumnitrid abgeschieden. Anschließend wurde der Wafer bei 440 °C in Formiergas getempert, wie in



Adhäsionstest	1	2	3	4
Temperatur/°C	25	25	80	80
Vernetzer/%	10	10	10	10
O ₂ -Plasma/min	0	10	1	10

Abbildung 65 Adhäsionstests zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Haftfestigkeit des Silikons Nusil Med-6015 auf Tantalpentoxid. Die Haftfestigkeit ist als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben.

Kapitel 7.2.6 beschrieben per ALD mit einer 100 nm dicken Schicht aus Ta₂O₅ beschichtet und in Quadrate mit einer Kantenlänge von 3 mm vereinzelt. Bei der Herstellung der Proben wurde die Vernetzungstemperatur sowie die Dauer der Plasmabehandlung variiert (siehe auch Versuchsdurchführung zu Aluminiumoxid).

Ergebnis

Für die durchgeführten Prozessvarianten wurden Haftfestigkeiten zwischen 7 und 8,7 MPa erzielt (Abbildung 65). Die zehninminütige O₂-Plasmabehandlung hat die Haftfestigkeit leicht verbessert.

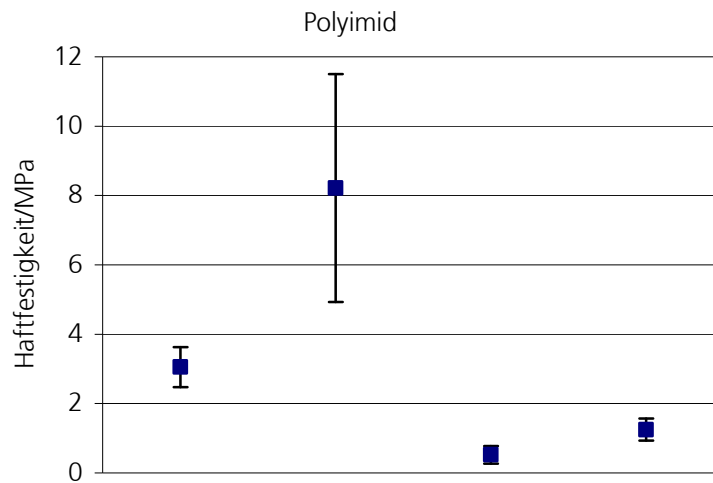
Diskussion

Die Haftfestigkeit des Silikons Med-6015 auf Tantalpentoxid ist vergleichbar mit der auf Siliziumoxid und Siliziumnitrid. Durch die oberflächenreinigende Wirkung der Plasmabehandlung konnte sie leicht verbessert werden (siehe auch Kapitel 6.3.1).

7.4.5 Polyimid

Versuchsdurchführung

Auf einen Silizium-Wafer wurden per PECVD 500 nm Siliziumnitrid abgeschieden. Anschließend wurde der Wafer bei 440 °C in Formiergas getempert, durch Aufschleudern mit einer 7,3 µm dicken Schicht aus Polyimid beschichtet, ausgeheizt



Adhäsionstest	1	2	3	4
Temperatur/°C	25	25	80	80
Vernetzer/%	10	10	10	10
O ₂ -Plasma/min	0	10	1	10

Abbildung 66 Adhäsionstests zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Haftfestigkeit des Silikons Nusil Med-6015 auf Polyimid. Die Haftfestigkeit ist als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben.

und in Quadrate mit einer Kantenlänge von 3 mm vereinzelt. Bei der Herstellung der Proben wurden die Vernetzungstemperatur sowie die Dauer der Plasmabehandlung variiert (siehe auch Versuchsdurchführung zu Aluminiumoxid).

Ergebnis

Für die durchgeführten Adhäsionstests wurden Haftfestigkeiten zwischen 0,5 und 8,2 MPa ermittelt (Abbildung 66). Die Haftfestigkeit konnte durch die Plasmabehandlung für beide Vernetzungstemperaturen mehr als verdoppelt werden. Für die Vernetzung bei 80 °C ergab sich unabhängig von der Plasmabehandlung eine deutlich geringere Haftfestigkeit als bei der Vernetzung bei 25 °C (Raumtemperatur).

Diskussion

Die Plasmabehandlung erzeugt an der Oberfläche des Polyimid OH-Gruppen, die zu einer erhöhten Haftfestigkeit des Silikons beitragen (Kapitel 6.3.1). Die Reaktion des Silikons mit der Oberfläche des Polyimids scheint deutlich langsamer abzulaufen als die Vernetzung des Silikons. Bei Raumtemperatur erfolgt die Vernetzung über mehrere Stunden und es bleibt genügend Zeit, damit das Silikon auch mit der Polyimidoberfläche reagieren kann. Durch die Erhöhung der Vernetzungstemperatur auf 80 °C wird die Reaktionskinetik exponentiell beschleunigt und somit auch der

Geschwindigkeitsunterschied zwischen der Vernetzungsreaktion und der Reaktion mit der Polyimidoberfläche exponentiell vergrößert (Kapitel 4.4.5) [133]. Dies führt schließlich zu der bei einer Erhöhung der Vernetzungstemperatur beobachteten Verringerung der Haftfestigkeit.

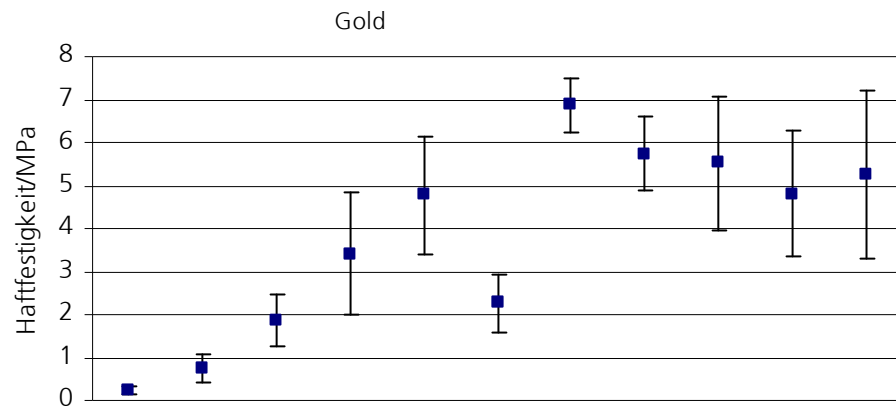
7.4.6 Gold

Versuchsdurchführung

Auf einen Silizium-Wafer wurde durch Sputtern eine als Barriere und Haftvermittler wirkende 100 nm dicke Titan-Wolfram-Schicht abgeschieden. Anschließend wurde eine 300 nm starke Kupfer-Saatschicht gesputtert und ein Schichtstapel aus 6 µm Kupfer, 2 µm Nickel und 1 µm Gold galvanisch aufgewachsen. Es wurden Proben ohne Oberflächenfunktionalisierung sowie mit Hafniumchlorid und MPTMS funktionalisierte Proben aufgebaut (Kapitel 6.3.1). Alle Proben wurden mit einer zehnminütigen Plasmabehandlung gereinigt. Das sich dabei bildende Goldoxid reduziert sich bei Raumtemperatur über mehrere Stunden wieder zu Gold. Für einige Proben wurde dieses Oxid durch ein zehnminütiges Ausheizen der Probe bei 200 °C gezielt entfernt. Dies ist insbesondere für die Funktionalisierung mit MPTMS notwendig. Die so vorbereiteten Goldoberflächen wurden entweder durch Eintauchen in wasserfreies Ethanol mit einer HfCl-Konzentration von 5 mmol/l oder in Ethanol mit einer MPTMS-Konzentration von 1 mmol/l funktionalisiert. Die Funktionalisierungsdauer wurde dabei variiert. Die Thiolschicht der mit MPTMS behandelten Proben wurde anschließend in 0,01-molarer Salzsäure hydrolysiert und an Luft kondensiert (Kapitel 6.3.1). Für einige der mit HfCl funktionalisierten Proben wurde eine Sauerstoff-Plasmaaktivierung durchgeführt. Der Vernetzeranteil des Silikons betrug entweder 10 oder 15 %. Die Vernetzung des Silikons fand für alle Proben bei einer Temperatur von 80 °C statt. Die getesteten Klebeverbindungen hatten eine quadratische Querschnittsfläche mit einer Kantenlänge von 3 mm.

Ergebnis

Die bei den Adhäsionstests gemessene Haftfestigkeit variierte für die verschiedenen Prozessvarianten zwischen 0,2 und 6,9 MPa (Abbildung 67). Für die nicht funktionalisierte Goldoberfläche ergab sich mit 0,2 MPa die geringste Haftfestigkeit (Adhäsionstest 1). Durch die Funktionalisierung mit HfCl konnte die Haftfestigkeit bei einem 10-prozentigen Vernetzeranteil und einer Funktionalisierungsdauer von 18 Stunden bis auf 5,7 MPa gesteigert werden (Adhäsionstest 8). Die Entfernung des



Adhäsionstest	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Funktionalisierungsdauer/h	0	0,5	1	3	3	18	18	18	18	72	18
Funktionalisierung	nein	HfCl	HfCl	HfCl	HfCl	HfCl	HfCl	HfCl	HfCl	HfCl	MPTMS
O ₂ -Plasma/min	0	0	10	10	10	0	10	10	10	10	0
Goldoxidentfernung	nein	ja	nein	nein	nein	nein	nein	ja	nein	nein	ja
Vernetzer/%	10	10	10	10	10	10	15	10	10	10	10
Rührfisch	nein	nein	nein	nein	ja	nein	nein	nein	nein	nein	nein

Abbildung 67 Adhäsionstests zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Haftfestigkeit des Silikons Nusil Med-6015 auf Gold. Die Haftfestigkeit ist als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben.

Goldoxids hatte dabei nur geringen Einfluss auf die Haftfestigkeit (Vergleich Adhäsionstest 8 und 9). Als entscheidend für eine hohe Haftfestigkeit stellte sich hingegen für die Funktionalisierung mit HfCl die Sauerstoffplasmabehandlung heraus. So reduziert sich die Haftfestigkeit ohne Plasmabehandlung von 5,5 auf 2,3 MPa (Adhäsionstest 6 und 9). Neben der Erhöhung der Funktionalisierungsdauer hatte auch die Erhöhung der Konvektion in der HfCl-Lösung durch einen Rührfisch eine positive Auswirkung auf die Haftfestigkeit (Vergleich Adhäsionstest 4 und 5). Weiterhin sorgte eine Erhöhung des Vernetzeranteils von 10 auf 15 % für eine Verbesserung der Haftfestigkeit (Adhäsionstest 7 und 9).

Die mit MPTMS funktionalisierten Proben ergaben eine Haftfestigkeit von 5,3 MPa (Adhäsionstest 11).

Diskussion

Durch die Funktionalisierung mit HfCl konnte die Haftfestigkeit des Silikons auf Gold gegenüber einer nicht funktionalisierten Oberfläche um über das 20-Fache gesteigert werden. Bei der Funktionalisierung bildet sich auf der Goldoberfläche Hafniumoxid. Die Plasmabehandlung des Hafniumoxids erzeugt auf dessen Oberfläche OH-Gruppen, die eine kovalente Anbindung des Silikons ermöglichen und somit für

eine hohe Haftfestigkeit sorgen. Die Erhöhung der Funktionalisierungsdauer bewirkte bis zu einem Wert von 18h eine verstärkte Adsorption von Hafniumoxid an der Goldoberfläche. Durch die Erhöhung der Konvektion konnte dieser Vorgang beschleunigt werden. Die Steigerung der Adsorption von Hafniumoxid bewirkt im Zusammenspiel mit der Plasmaaktivierung durch die kovalente Anbindung des Silikons direkt eine vergrößerte Haftfestigkeit.

Für die Funktionalisierung mit MPTMS wurde das sich bei der Plasmareinigung bildende Goldoxid gezielt entfernt, um die Reaktion des Thiols mit der Goldoberfläche sicherzustellen. Für die so funktionalisierte Oberfläche ist eine - wie bei der Funktionalisierung mit HfCl_4 durchgeführte - Sauerstoff-Plasmabehandlung nicht sinnvoll, da diese die Thiolschicht innerhalb weniger Sekunden entfernen würde [157]. Durch die Hydrolyse der Thiolschicht bilden sich OH-Gruppen, die wiederum eine kovalente Anbindung des Silikons ermöglichen und so die gute Haftfestigkeit bewirken.

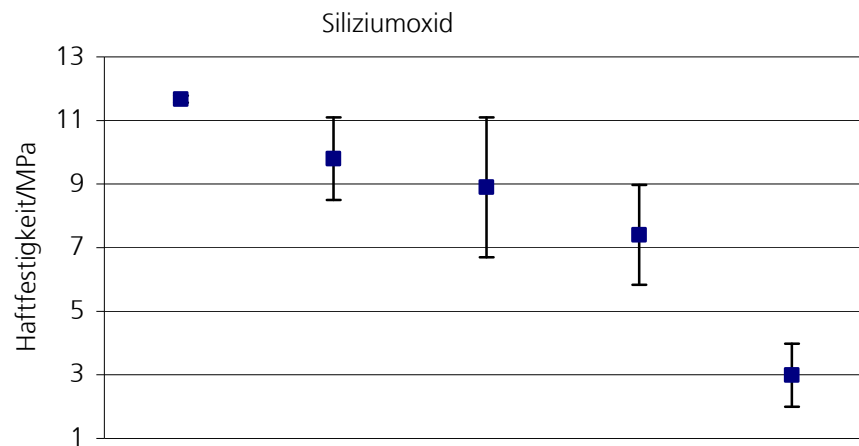
7.4.7 Hydrolysestabilität der Silikon-Klebeverbindung

Versuchsdurchführung

Auf einen Silizium-Wafer wurden per PECVD 750 nm Siliziumoxid mit 2 % Phosphor abgeschieden (PSG). Anschließend wurde der Wafer bei 440 °C in Formiergas getempert und in Quadrate mit einer Kantenlänge von 3 mm vereinzelt. Bei der Herstellung der Proben wurde die Probenoberfläche einer zehnmütigen Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen. Der Anteil des Vernetzers betrug 9 % und die Vernetzung des Silikons wurde bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Die so verbundenen Substratstücke wurden bei verschiedenen Temperaturen in mit PBS befüllten Autoklaven gelagert. Anschließend wurden die Aluminiumhalter für die Durchführung der Adhäsionstests mit Epoxid befestigt.

Ergebnis

Die Haftfestigkeit der Klebeverbindung nahm mit steigender Temperatur im Autoklaven vom Anfangswert von 11,7 MPa (Referenzprobe, Adhäsionstest 1) bis auf 3 MPa ab (Abbildung 68). Die Lagerdauer betrug für die Lagertemperaturen von 120, 130 und 150 °C einen Tag und für die Lagertemperatur von 180 °C sechs Tage.

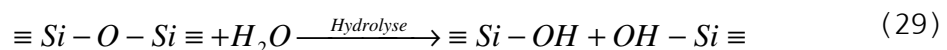


Adhäsionstest	1	2	3	4	5
Lagertemperatur/°C		120	130	150	180
Lagerdauer/d	0	1	1	1	6

Abbildung 68 Adhäsionstests zur Bestimmung des Einflusses der Lagerung im Autoklaven auf die Haftfestigkeit des Silikons Nusil Med-6015 auf Siliziumoxid. Die Haftfestigkeit ist als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben.

Diskussion

Durch die Lagerung der Proben in PBS kommt es zu einer Verminderung der Haftfestigkeit der Klebeverbindung. Dies kann entweder durch eine Hydrolyse des Silikonnetzwerkes oder der kovalenten Verbindung des Silikons zur Substratoberfläche verursacht werden. Da die bei dem Adhäsionstest untersuchten Proben alle kohäsives Versagen zeigten, war die Hydrolyse des Silikonnetzwerks dominierend. Sie wird durch folgendes Reaktionsschema beschrieben [171]:



und ist somit eine Umkehrung der in Gleichung (25) (Kapitel 6.3.1) beschriebenen Kondensationsreaktion. Beschleunigt werden kann die Hydrolysereaktion durch Tonmineralien und Säuren [172,173].

Die Temperaturabhängigkeit der Abnahme der Haftfestigkeit lässt sich gut mit der Arrheniusgleichung (Kapitel 4.4.5) beschreiben (Abbildung 69). Die anhand der Regressionsgeraden ermittelte Aktivierungsenergie beträgt 0,37 eV. Daraus ergibt sich für eine eintägige Lagerung bei 37 °C bzw. 180 °C eine Reduzierung der Haftfestigkeit um 0,1 bzw. 8,1 MPa. Eine Aussage über den zeitlichen Verlauf der Haftfestigkeitsverminderung ist mit den vorhandenen Messwerten nicht möglich. Die geringe Differenz zwischen der gemessenen Verminderung der Haftfestigkeit nach sechstägiger Lagerung bei 180 °C (8,7 MPa) und der mit der Aktivierungsenergie für

Material	Haftfestigkeit vorher/MPa	Oberflächen- behandlung	Haftfestigkeit nachher/Mpa	Verbesserung /%
Siliziumoxid	10,9	O ₂ -Plasma	10,1	-7
Siliziumnitrid	10,6	O ₂ -Plasma	11,2	6
Polyimid	3,1	O ₂ -Plasma	8,2	165
Gold	0,3	HfCl	6,9	2200
Aluminiumoxid	2,1	O ₂ -Plasma	7,5	257
Tantalpentoxid	7,0	O ₂ -Plasma	8,7	24

Tabelle 17 Werte der Haftfestigkeit des Silikons Nusil Med-6015 mit unterschiedlichen Materialien. Es ist jeweils die Haftfestigkeit für eine unbehandelte und eine behandelte Oberfläche des Materials angegeben. Für die Übersicht wurden die Adhäsionstests mit den höchsten Haftfestigkeiten ausgewählt.

eine eintägige Lagerung berechnete Verminderung von 8,1 MPa legt den Schluss nahe, dass die zeitliche Änderung der Haftfestigkeit nach der Anfangsphase nur noch sehr langsam verläuft.

7.4.8 Zusammenfassung

Die Haftfestigkeit des medizinisch zugelassenen Silikons Nusil Med-6015 wurde für die Materialien Siliziumoxid, Siliziumnitrid, Polyimid, Gold, Aluminiumoxid und Tantalpentoxid mit einem Zugtest gemessen. Die Werte für Aluminiumoxid sind entsprechend auch für das Nanolaminat aus Aluminiumoxid und Zirkonoxid gültig. Eine Übersicht zu den Haftfestigkeiten des Silikons auf unbehandelten und behandelten Oberflächen der untersuchten Materialien wird in Tabelle 17 gegeben.

Da Siliziumnitrid an der Oberfläche auch eine Oxidschicht bildet, ist die gemessene Haftfestigkeit sehr ähnlich zu Siliziumoxid. Beide Materialien weisen eine Haftfestigkeit von über 10 MPa auf. Die Haftfestigkeit wird durch eine Oberflächenbehandlung mit O₂-Plasma nicht signifikant verändert. Bei Polyimid lässt sich die Haftfestigkeit durch die Plasmabehandlung um 165 % auf 8,2 MPa steigern. Eine zu lange Plasmadauer führt hier zu einer Degradation des Polymers und einer damit einhergehenden Verschlechterung der Haftfestigkeit. Für Gold konnte die Haftfestigkeit mit einer Funktionalisierung der Oberfläche durch Hafniumchlorid um 2200 % auf 6,9 MPa gesteigert werden. Die Funktionalisierung mit dem Thiol MPTMS erzielte ähnlich gute Ergebnisse. Die Haftfestigkeit von Aluminiumoxid konnte durch die Anwendung des O₂-Plasma um 257 % auf 7,5 MPa erhöht werden. Ebenso ergab sich für

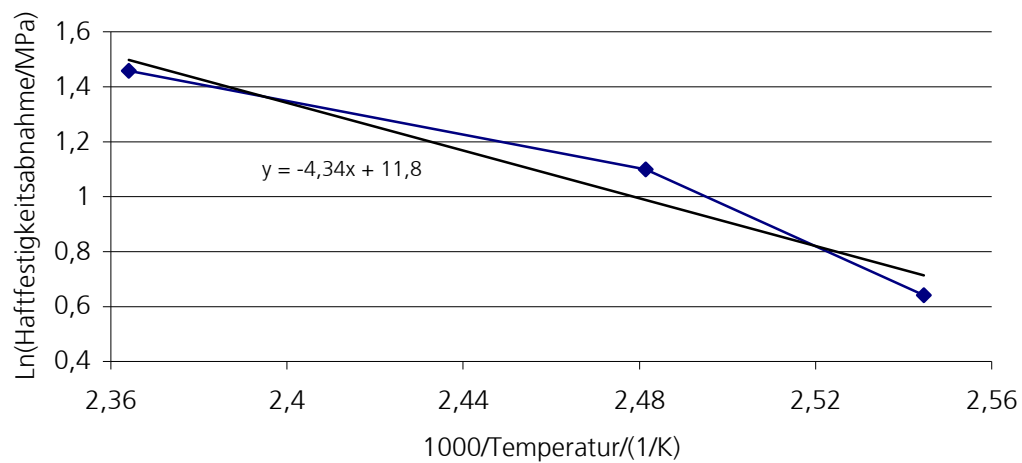


Abbildung 69 Abnahme der Haftfestigkeit der bei Adhäsionstest 2, 3 und 4 untersuchten Proben (Abbildung 68). Die Regressionsgerade dient zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Tantalpentoxid mit Hilfe der Plasmabehandlung der Oberfläche eine Steigerung der Haftfestigkeit um 24 % auf 8,7 MPa. Die Haftfestigkeit konnte somit für alle untersuchten Materialien in den Bereich der für Nusil Med-6015 spezifizierten typischen Zugfestigkeit von 9 MPa gesteigert werden.

Anhand der Lagerung der Silikon-Siliziumoxid-Klebeverbindungen im Elektrolyten bei verschiedenen Temperaturen und einer anschließenden Bestimmung der Haftfestigkeit, konnte für die Hydrolyse der Verbindung eine Aktivierungsenergie von 0,37 eV bestimmt werden. Ein Vergleich, der anhand der Aktivierungsenergie für eine eintägige Lagerung im Elektrolyten bei 180 °C berechneten Haftfestigkeit der Verbindung von 3,6 MPa und der für eine sechstägige Lagerung bei 180 °C gemessenen Haftfestigkeit von 3 MPa, legt den Schluss nahe, dass die zeitliche durch Hydrolyse bedingte Verringerung der Haftfestigkeit nur sehr langsam verläuft.

7.5 Verkapselungstestchips

Der Verkapselungstestchip dient dazu die Barrierewirkung von verschiedenen Passivierungsmaterialien an einer für integrierte Schaltkreise typischen Topografie zu testen. Es wurde auf den Testchip die Standardpassivierung aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid abgeschieden und dann versucht diese durch das Aufbringen der bereits mit den vorherigen Tests untersuchten Materialien Silikon, Tantalpentoxid und einem Nanolaminat aus Aluminium- und Zirkonoxid zu verbessern. Als Elektrolyt kam jeweils isotonische Kochsalzlösung zum Einsatz, wobei die Alterung der Passivierungsschichten

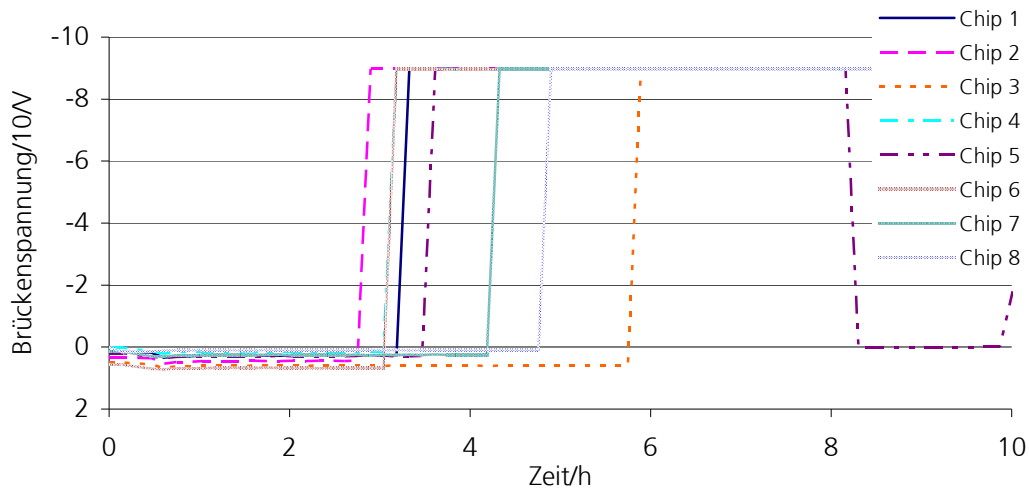


Abbildung 70 Beispielhafter Verlauf der Brückenspannung für eine Via-Kette des Verkapselungstestchips.

durch eine Heizplattentemperatur von 110°C beschleunigt wurde. Durch die Temperierung betrug die Elektrolytttemperatur oberhalb des Testchips ca. 80°C.

Bei der Messung der Brückenspannungen der verschiedenen Teststrukturen der Testchips ergibt sich ein Verlauf, wie er beispielhaft für eine Via-Kette in Abbildung 70 dargestellt ist. Sobald die Metallisierung des Chips angegriffen wird, steigt die Brückenspannung innerhalb weniger Minuten an und der messende Instrumentenverstärker geht in Sättigung (ca. $\pm 9V$). Aufgrund des Verstärkungsfaktors von 10, beträgt der Absolutwert der Brückenspannung dann mehr als 0,9V. Die untersuchte Testsstruktur gilt dann als defekt. Die Korrosion der Metallisierung kann an mehreren Punkten der Wheatstoneschen-Brücke stattfinden, so dass es zu einem Fluktuieren der Brückenspannung kommen kann (Chip 5 in Abbildung 70).

Von den untersuchten Teststrukturen haben sich die Via-Ketten mit ihren unterschiedlichen Via-Größen als am empfindlichsten und aussagekräftigsten herausgestellt. Sie werden deshalb im Folgenden zur Bewertung der verschiedenen Verkapselungsmaterialien verwendet.

7.5.1 Siliziumoxid und Siliziumnitrid

Versuchsdurchführung

Zwei Verkapselungstestchip-Wafer wurden per PECVD mit 750 nm Siliziumoxid mit 2 % Phosphor und 500 nm Siliziumnitrid beschichtet (ON-Passivierung). Zusätzlich wurde einer der Wafer per PECVD mit einer weiteren 100 nm starken Schicht aus

Passivierung	750 nm SiO ₂ + 500 nm Si ₃ N ₄				750 nm SiO ₂ + 500 nm Si ₃ N ₄ + 100 nm SiO ₂			
	Via-Ketten-Lebensdauer/h				Via-Ketten-Lebensdauer/h			
Chip	1 µm Via	1,2 µm Via	1,6 µm Via	2 µm Via	1 µm Via	1,2 µm Via	1,6 µm Via	2 µm Via
1	-	-	0,1	20,1	136,4	101,4	2,3	86,1
2	249,1	70,1	-	22,1	193,4	138,4	1,9	59
3	194,2	38,2	2,2	8,2	134,4	133,4	5	90,6
4	299,2	6,2	2,2	21,2	111,5	45,6	2,2	50,6
5	151,2	33,2	3,2	15,2	115,5	101,5	2,7	66,1
6	162,2	6,2	0,1	44,2	122,5	40,6	2,2	62,3
7	249,2	53,2	3,2	28,2	-	81,7	3,4	63,9
8	-	-	-	-	102,5	94,7	4,1	34,1
Mittelwert	217,5	34,5	1,6	22,7	130,9	92,2	3,0	64,1
Standard- abweichung	57,8	25,4	1,4	11,3	30,1	35,8	1,1	18,1
Mittelwert gesamt	64,7				70,6			
Standard- abweichung	91,8				52,5			

"-" Teststruktur nicht auswertbar

Tabelle 18 Lebensdauer der verschiedenen Via-Ketten für Verkapselungstestchips mit Oxid-Nitrid-Passivierung und Oxid-Nitrid-Oxid-Passivierung.

Siliziumoxid mit 2 % Phosphor beschichtet (ONO-Passivierung). Anschließend wurden die Wafer bei 440 °C in Formiergas getempert und in quadratische Chips mit einer Kantenlänge von 2 cm vereinzelt. Darauf wurden diese auf Testplatinen aufgebaut und im Testaufbau montiert.

Ergebnis

Die gemessene Lebensdauer der Via-Ketten für die ON- und ONO-Passivierung bewegt sich zwischen 0,1 und 299,2 Stunden (Tabelle 18). Bei beiden Passivierungen ergaben sich für die Lebensdauer der 1,6 µm-Vias die geringsten und für die 1,2 µm-Vias die größten Werte. Im Mittel hat die ONO-Passivierung um 5,9 Stunden besser als die ON-Passivierung abgeschnitten.

Diskussion

Die Lebensdauer der Via-Ketten ist für beide Passivierungen mit einem Mittelwert von 65 und 71 Stunden sehr gering. Mit der in Kapitel 7.2.4 bestimmten Aktivierungsenergie für die Stabilität von Siliziumnitrid beläuft sich die Ätzrate der 500 nm starken Nitridschicht für die Elektrolyttemperatur von 80 °C auf 6 nm/h. Unter der Annahme, dass die Siliziumoxidschicht mit der gleichen Rate in Lösung geht, würde

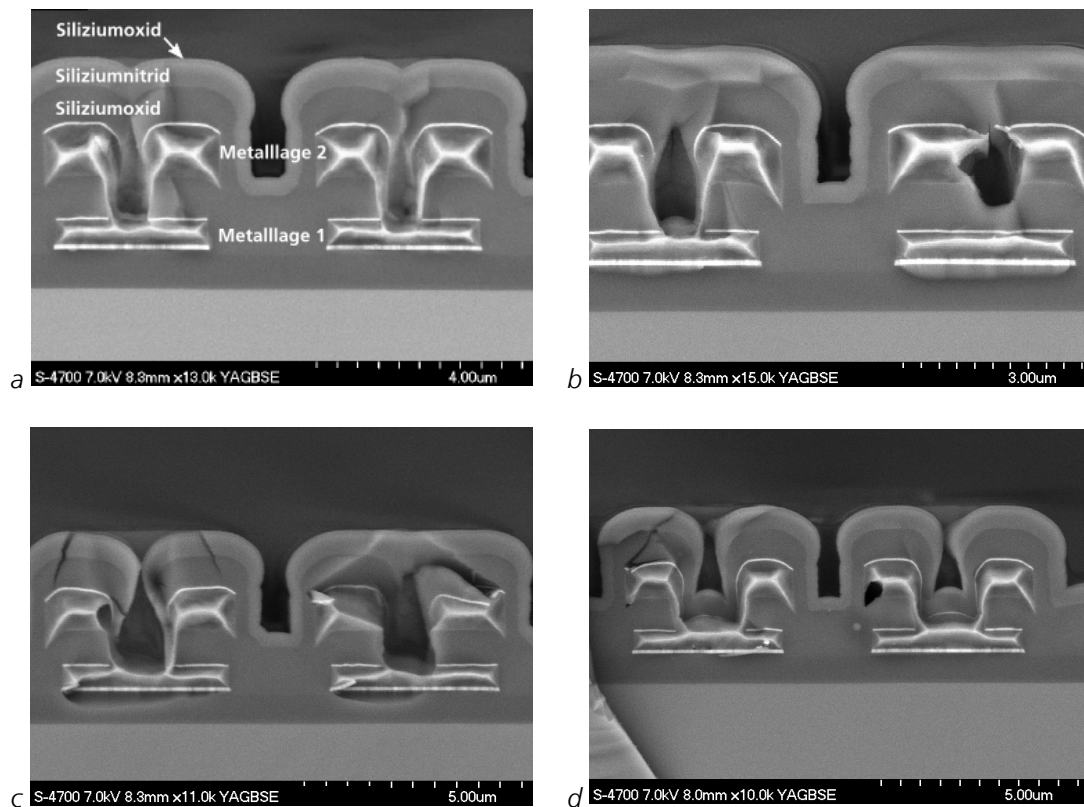


Abbildung 71 REM-Querschnitte der unterschiedlichen Via-Ketten mit ONO-Passivierung (a) 1 µm-Vias, b) 1,2 µm-Vias, c) 1,6 µm-Vias, d) 2 µm-Vias).

es ca. 200 Stunden dauern, um den Passivierungsstapel aufzulösen. Eine durch die Ätzung der Nitridschicht (Kapitel 3.2.2) mögliche pH-Wert-Änderung des Elektrolyten findet aufgrund der im Verhältnis zum Elektrolyten sehr geringen Menge nicht statt. Als alleiniger Fehlermechanismus kommt die Ätzung der Passivierungsschicht daher nur für die 1 µm-Via-Ketten in Betracht (Tabelle 18).

Die Hauptursache für das schnelle Versagen der Via-Ketten dürften daher die mit dem Pinholetest festgestellten Defekte der Standardpassivierung sein (Kapitel 7.3.2). Die REM-Querschnitte in Abbildung 71 zeigen die Passivierung der Vias im Detail. Die 1 µm- und 1,2 µm-Vias wurden mit der Passivierung nur verschlossen, aber nicht aufgefüllt, so dass sie nun große Hohlräume aufweisen. Besitzt die Passivierung hier einen Defekt, kann schnell Elektrolyt eindringen und es kommt zu einem raschen Ausfall des Vias bzw. der Via-Kette. Das 1,6 µm-Via hat durch das starke Überhängen der Passivierungsschicht eine so gut wie ungeschützte erste Metalllage. Der fehlende Schutz spiegelt sich direkt in der nur zwei- bis dreistündigen Lebensdauer dieser Via-Kette wieder. Das 2 µm-Via besitzt eine hohlraumfreie Passivierung. Der in der

Passivierung zu sehende Riss bietet allerdings auch hier einen direkten Angriffspunkt für den Elektrolyten.

7.5.2 Silikon

Versuchsdurchführung

Die Verkapselungstestchips mit ONO-Passivierung wurden wie in Abschnitt 7.5.1 beschrieben prozessiert und auf Testplatinen aufgebaut. Die Oberfläche der Chips wurde mit Sauerstoffplasma gereinigt und aktiviert. Anschließend erfolgte ein Verguss der Chips mit dem Silikon Sylgard 184 von Dow Corning. Die Vergussdicke betrug ca. 1,5 mm. Die Temperatur der Heizplatte wurde nach 1450 h von 110 auf 170°C erhöht.

Ergebnis

Die ermittelte Lebensdauer der Via-Ketten bewegt sich zwischen 133 und mehr als 3500 h (Tabelle 19). Die 1 µm-Vias zeigen mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 834 h einen deutlich geringeren Wert als die anderen Via-Ketten. Deren Wert beträgt aufgrund der großen Anzahl funktionstüchtiger Via-Ketten am Versuchsende (3500 h) mehr als 3445 h. Aufgrund der hohen Lebensdauer der Via-Ketten ist für die weitere Beschleunigung der Chipalterung die Heizplattentemperatur nach 1450 h von 110 auf 170°C erhöht worden. Dadurch wurde mit der Zeit die Testplatine aus FR4 stark in Mitleidenschaft gezogen (Delamination), so dass dies die Feststellung der nach über 3000 h auftretenden Ausfälle mit beeinflusst haben kann.

Diskussion

Die zusätzliche Silikon-Verkapselung der ONO-Passivierung hat die mittlere Lebensdauer der Via-Ketten um über das 40-Fache erhöht. Auffällig ist die im Vergleich zu den anderen Via-Ketten kurze Lebensdauer der 1 µm-Via-Kette. Anhand der in Abbildung 71 gezeigten REM-Querschnitte der ONO-Passivierung lässt sich dieser Umstand nicht erklären, sondern verdeutlicht eher, dass es mit Silikon möglich ist auch sehr schwierige Topographien wie das 1,6 µm-Via effektiv zu verkapseln. Als mögliche Ursache für das Versagen der 1 µm-Via-Ketten kommen daher eher feine Risse in der ONO-Passivierung in Frage. Die Passivierung wäre damit nicht mehr hermetisch dicht und würde so die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Verkapselung mit Silikon nicht mehr erfüllen (Kapitel 2).

Passivierung	750 nm SiO ₂ + 500 nm Si ₃ N ₄ + 100 nm SiO ₂ + 1,5 mm Silikon			
	Via-Ketten-Lebensdauer/h			
Chip	1 µm Via	1,2 µm Via	1,6 µm Via	2 µm Via
0	133	>3500	>3500	>3500
1	1235	3131	3034	3500
2	-	>3500	>3500	>3500
3	708	3353	>3500	>3500
4	602	>3500	>3500	>3500
5	818	>3500	>3500	>3500
6	1484	>3500	3500	3306
7	862	>3500	>3500	3354
Mittelwert	835	>3436	>3442	>3458
Standard-abweichung	437	133	165	80
Mittelwert gesamt	>2856			
Standard-abweichung	1132			

"-" Teststruktur nicht auswertbar

Tabelle 19 Lebensdauer der verschiedenen Via-Ketten für Verkapselungstestchips mit Oxid-Nitrid-Oxid-Passivierung und Silikonverkapselung.

7.5.3 Nanolaminat aus Al₂O₃ und ZrO₂

Versuchsdurchführung

Aufgebaute Verkapselungstestchips mit ONO-Passivierung (Abschnitt 7.5.1) wurden per ALD, wie in Kapitel 7.2.5 beschrieben, mit einem 100 nm starken Nanolaminat aus Aluminium- und Zirkonoxid beschichtet.

Ergebnis

Die gemessene Lebensdauer der Via-Ketten beträgt zwischen 322 und über 4500 Stunden (Tabelle 20). Eine der 1,2 µm Via-Ketten war am Ende des 4500-stündigen Versuchs noch funktionstüchtig. Die mittlere Lebensdauer der verschiedenen Via-Ketten beträgt 1554 Stunden.

Diskussion

Durch die Abscheidung des Nanolaminats auf die ONO-Passivierung hat sich die mittlere Lebensdauer der Via-Ketten um das 20-Fache vergrößert. Zwischen den vier verschiedenen Via-Ketten-Typen gibt es keine sehr großen Unterschiede in der ermittelten Lebensdauer. Das 1,6 µm-Via hat jedoch, bedingt durch die ungünstige Struktur der überhängenden ONO-Passivierung, schlechter abgeschnitten als die

Passivierung	750 nm SiO ₂ + 500 nm Si ₃ N ₄ + 100 nm SiO ₂ + 100 nm Al ₂ O ₃ /ZrO ₂			
	Via-Ketten-Lebensdauer/h			
Chip	1 µm Via	1,2 µm Via	1,6 µm Via	2 µm Via
0	2759	2405	2728	3622
1	-	434	992	389
2	-	-	1368	-
3	762	-	322	531
4	-	>4500	1598	1664
5	-	3380	274	943
6	-	-	-	-
7	1186	518	672	1593
Mittelwert	1569	>2247	1136	1457
Standard-abweichung	1052	1779	861	1184
Mittelwert gesamt	>1554			
Standard-abweichung	1225			

"-" Teststruktur nicht auswertbar

Tabelle 20 Lebensdauer der verschiedenen Via-Ketten für Verkapselungstestchips mit Oxid-Nitrid-Oxid-Passivierung und zusätzlicher Nanolaminschicht aus Al₂O₃ und ZrO₂.

anderen Via-Ketten-Typen. Die zum Teil verhältnismäßig frühen Ausfälle der Vias können mit den durch den Pinholetest festgestellten Defekten des Nanolamins erklärt werden (Kapitel 7.3.3).

7.5.4 Tantalpentoxid

Versuchsdurchführung

Die Bondpads von Verkapselungstestchips mit ON- und ONO-Passivierung (Kapitel 7.5.1) wurden mit Polyimid-Klebeband maskiert. Anschließend wurde auf die Chips per ALD bei einer Prozesstemperatur von 250°C eine 100 nm dicke Tantalpentoxidschicht abgeschieden (Kapitel 7.2.6). Darauf wurden die Testchips auf die Testplatinen aufgebaut.

Ergebnis

Die mittlere Lebensdauer der ON- und ONO-Passivierung mit Tantalpentoxidschicht beträgt 839 bzw. mehr als 1999 Stunden (Tabelle 21). Die Lebensdauer der 1,6 µm-Via-Ketten fällt mit 14 und 355 Stunden für beide Passivierungsvarianten am geringsten aus. Die größte Lebensdauer ergab sich für die 2 µm-Via-Ketten mit 1664 Stunden für die ON-Passivierung mit Ta₂O₅ und mit mehr als 2913 Stunden für die ONO-Passivierung mit Ta₂O₅.

Passivierung	750 nm SiO ₂ + 500 nm Si ₃ N ₄ + 100 nm Ta ₂ O ₅				750 nm SiO ₂ + 500 nm Si ₃ N ₄ + 100 nm SiO ₂ + 100 nm Ta ₂ O ₅			
	Via-Ketten-Lebensdauer/h				Via-Ketten-Lebensdauer/h			
Chip	1 µm Via	1,2 µm Via	1,6 µm Via	2 µm Via	1 µm Via	1,2 µm Via	1,6 µm Via	2 µm Via
1	21	18	4	2900	-	-	-	-
2	1800	2100	15	3300	2064	20	20	159
3	-	80	12	2800	3210	>3750	26	>3750
4	820	38	5	60	> 3750	138	42	1485
5	970	790	16	620	1100	2155	1396	>3750
6	50	3100	36	270	-	>3750	12	>3750
7	950	170	13	1700	3405	>3750	142	>3750
8	-	-	-	-	-	-	847	>3750
Mittelwert	769	899	14	1664	>2706	>2261	355	>2913
Standard- abweichung	666	1226	11	1360	1098	1800	549	1479
Mittelwert gesamt	839				>1999			
Standard- abweichung	1108				1628			

"-" Teststruktur nicht auswertbar oder nicht vorhanden

Tabelle 21 Lebensdauer der verschiedenen Via-Ketten der Verkapselungstestchips für die Oxid-Nitrid-Passivierung und die Oxid-Nitrid-Oxid-Passivierung mit einer je 100 nm starken Tantalpentoxidschicht.

Diskussion

Durch die Tantalpentoxidschicht hat sich die Lebensdauer der Chips mit ON-Passivierung um über das 12-Fache und der Chips mit ONO-Passivierung um über das 28-Fache vergrößert. Die bessere Wirksamkeit der Tantalpentoxidschicht in Kombination mit der ONO-Passivierung lässt sich vermutlich anhand der unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften von Siliziumnitrid und Siliziumoxid erklären. So ist bekannt, dass insbesondere die Nukleation bei der ALD stark davon abhängig ist [101]. Bei den 1,6 µm-Via-Ketten (Abbildung 71) ist es aber wahrscheinlich, dass es nur bei der ONO-Passivierung möglich ist den Hohlraum über den Vias durch die 100 nm starke Tantalpentoxidschicht zu schließen. Dies führt dann zu dem sehr großen Unterschied der Lebensdauer zwischen den beiden Passivierungsvarianten. Die teilweise sehr kurze Lebensdauer der Via-Ketten kann auf die mittels Pinholetest festgestellten Defekte der Tantalpentoxidschicht zurückgeführt werden.

Standard-passivierung	750 nm SiO ₂ + 500 nm Si ₃ N ₄					
zusätzliche Passivierung	-	+ 100 nm SiO ₂	+ 100 nm SiO ₂ + 100 nm Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	+ 100 nm Ta ₂ O ₅	+ 100 nm SiO ₂ + 100 nm Ta ₂ O ₅	+ 100 nm SiO ₂ + 1,5 nm Silikon
mittlere Lebensdauer /h	65	71	>1554	839	>1999	>2856
Standard-abweichung /h	92	53	1225	1108	1628	1132

Tabelle 22 Mittlere Lebensdauer der Via-Ketten der Verkapselungstestchips für verschiedene Passivierungsschichten.

7.5.5 Zusammenfassung

Der Verkapselungstestchip erlaubt es die Passivierungseigenschaften der verschiedenen Materialien an einer typischen IC-Topographie zu testen. Untersucht wurde die Standardpassivierung aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid sowie darauf zusätzlich abgeschiedene Schichten aus Siliziumoxid, Tantalpentoxid und einem Nanolaminat aus Aluminium- und Zirkonoxid. Der auf den Chip aufgebrachte Elektrolyt wurde zur beschleunigten Alterung der Passivierung auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Zur Bewertung der Passivierungsschichten wurden die verschiedenen Via-Ketten des Verkapselungstestchips ausgewertet. Tabelle 22 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die per PECVD abgeschiedene Standardpassivierung wies an den Via-Ketten eine geringe Kantenbedeckung auf, die zu einer mittleren Lebensdauer der Vias von nur 65 Stunden führte (Tabelle 22). Während eine zusätzliche per PECVD abgeschiedene 100 nm dicke Siliziumoxidschicht keine deutliche Verlängerung der Lebensdauer brachte, konnte mit den isotrop abgeschiedenen Schichten aus Aluminiumoxid/Zirkonoxid, Tantalpentoxid und Silikon eine deutliche Verbesserung erzielt werden. Die mittlere Lebensdauer der Vias stieg dadurch auf mehr als 1554, 1999 und 2856 Stunden.

7.6 Zusammenfassung und Überprüfung der Hypothese für eine erfolgreiche Verkapselung von Mikroimplantaten

Der Biostabilitätstest hat ergeben, dass Silikon (Nusil Med-6015), Al₂O₃/ZrO₂-Nanolaminat sowie Tantalpentoxid eine sehr geringe bzw. keine messbare Degradation durch die Lagerung im Autoklaven bei einer Temperatur von 150 °C aufweisen. Sie

erfüllen somit das für die Hypothese wichtige Kriterium der Biostabilität. Siliziumnitrid, Siliziumoxid und Aluminium haben sich hingegen als nicht biostabil erwiesen.

Anhand der Leckstrommessung mit Pinholetest konnte gezeigt werden, dass Defekte mit einem Durchmesser von 1 μm innerhalb weniger Minuten erkannt werden. Die Messmethode hat dabei das Potential auch Pinholes von 10 nm Größe sicher zu detektieren. Begrenzend wirkt hierbei der Ionenradius der beteiligten Moleküle. Silikon sowie die Standardpassivierung aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid wiesen auf planaren Substraten sehr geringe Leckströme von unter 1 pA (spezifischer Widerstand $\rho > 2 \cdot 10^{14} \Omega\text{m}$) auf. Sobald die Standardpassivierung jedoch per PECVD auf einen ASIC abgeschieden wurde, stellten sich Leckströme im Nanoamperebereich ($\rho < 2 \cdot 10^{11} \Omega\text{m}$) ein. Dies zeigt, dass es mit dem anisotropen Abscheideverfahren nicht möglich ist die Topographie des ASICs pinholefrei zu verkapseln.

Bei der Untersuchung des per ALD aufgetragenen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Nanolaminats und Tantalpentoxids konnten vereinzelt Pinholes festgestellt werden. Nach der Abdichtung mit Silikon stellten sich Leckströme zwischen 10 ($\rho = 2,5 \cdot 10^{14} \Omega\text{m}$) und 100 pA ($\rho = 2,5 \cdot 10^{13} \Omega\text{m}$) ein, so dass die Defekte der nur 100 nm dicken Schichten auf Partikel und Verunreinigungen zurückzuführen und keine Eigenschaft der Materialien sind. Eine Prozessierung unter kontrollierten Reinraumbedingungen sollte somit zu den von ALD bekannten pinholefreien Schichten führen.

Keramiken gelten im Allgemeinen als hermetisch und wasserdampfundurchlässig, so dass auch defektfreie Keramikdünnschichten als wasserdampfundurchlässig betrachtet werden können (Kapitel 4.3.1, Abbildung 9) [174]. Für die mit dem Pinholetest untersuchten Keramiken wurde deren Eignung als Diffusionsbarriere zudem durch weitere Tests aus der Literatur bestätigt [107, 174–176]. Daher erfüllen die pinholefreien $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Nanolaminat-, Tantalpentoxid- und $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten das von der Hypothese geforderte Kriterium der Wasserdampfundurchlässigkeit.

Der Adhäsionstest ergab für das Silikon Nusil Med-6015 bei allen untersuchten Materialien eine Haftfestigkeit von 6,9 MPa oder mehr. Die Werte liegen damit im Bereich der spezifizierten Zugfestigkeit des Silikons von ca. 9 MPa. Erreicht werden konnten die hohen Haftfestigkeiten bei den Materialien wie Aluminium/Aluminiumoxid, Tantalpentoxid und Polyimid durch eine Sauerstoffplasmabehandlung der Oberfläche. Für Siliziumoxid und Siliziumnitrid ergab sich durch die Plasmabehandlung keine signifikante Verbesserung der Haftfestigkeit. Bei Gold

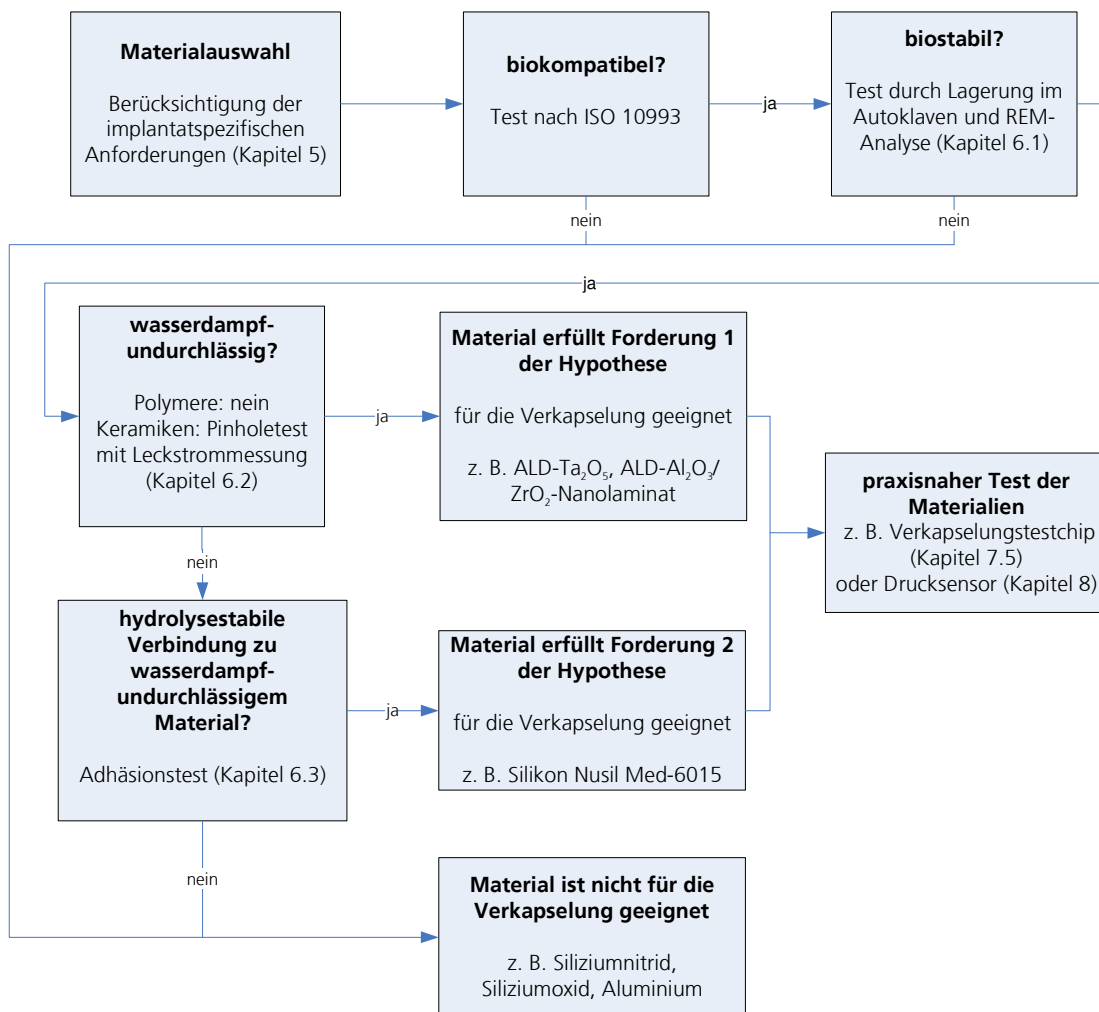


Abbildung 72 Vorgehensweise zur Auswahl von Materialien für die Verkapselung von Implantaten. Kernpunkt ist dabei die Erfüllung der Hypothese für die erfolgreiche Verkapselung von mikroelektromechanischen Implantaten (Kapitel 2). Beispielhaft sind Ergebnisse der untersuchten Materialien aufgeführt.

brachte die Funktionalisierung mit Hafniumchlorid oder dem Thiol MPTMS eine Steigerung der Haftfestigkeit von bis zu 2200 %.

Die Hydrolysestabilität der Silikonverbindung wurde beispielhaft an Siliziumoxid untersucht. Die Messung ergab, für den bei verschiedenen Temperaturen durch Hydrolyse (eintägige Lagerung im Autoklaven) bedingten Rückgang der Haftfestigkeit, eine Aktivierungsenergie von 0,37 eV. Dies lässt, mit den daraus für eine Lagerung bei 180 °C berechneten und gemessenen Haftfestigkeiten, auf eine sehr geringe Verminderung der Haftfestigkeit bei der im Körper herrschenden Temperatur von 37 °C schließen. Die Silikonverbindung kann daher als hydrolysestabil betrachtet werden.

Die erste Forderung der Hypothese (Biokompatibilität, Biostabilität und Wasserdampfundurchlässigkeit) wird somit nur von Tantalpentoxid und dem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Nanolaminat erfüllt. Die zweite Forderung der Hypothese (biokompatibel, biostabil und hydrolysestabile Verbindung zu wasserdampfundurchlässiger Schicht) wird hingegen auch von Silikon auf Aluminium, Gold, Siliziumnitrid, Tantalpentoxid oder dem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Nanolaminat erfüllt. Als *zweilagige Verkapselung* (Kombination aus Forderung eins und zwei der Hypothese) kommt hingegen nur Silikon auf Tantalpentoxid oder dem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Nanolaminat in Betracht.

Die Gültigkeit von Forderung eins der Hypothese ergibt sich aus zahlreichen Beispielen wie dem Herzschrittmachergehäuse (Stand der Technik). Forderung zwei der Hypothese konnte hingegen durch die erfolgreiche Verkapselung von Aluminium (wasserdampfundurchlässig, aber nicht biostabil oder biokompatibel) mit Silikon (biokompatibel, biostabil und hydrolysestabile Anbindung, aber nicht wasserdampfundurchlässig) belegt werden (Kapitel 7.2.1). Dies untermauert somit auch die in dieser Arbeit durchgeführte und auf der Hypothese beruhende Vorgehensweise zur Auswahl von Materialien für die Verkapselung von Implantaten (Abbildung 72).

Für die Passivierung des Verkapselungstestchips wurden, entsprechend der vorherigen Ergebnisse, Tantalpentoxid, Silikon und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Nanolaminat ausgewählt. Durch sie konnte die Lebensdauer der mit der Standardpassivierung versehenen Testchips um das 12- bis 40-Fache und mehr vergrößert werden. Als besonders effektiv hat sich dabei die Verkapselung mit Tantalpentoxid oder Silikon erwiesen.

8 Anwendung des Verkapselungskonzepts am Beispiel eines Drucksensors

Die durch die verschiedenen Testverfahren in Kapitel 7 gewonnenen Erkenntnisse werden hier beispielhaft für die Verkapselung eines Drucksensors eingesetzt, der anschließend durch die beschleunigte Alterung im Autoklaven auf Biostabilität getestet wird. Der Aufbau des Sensors sollte dabei möglichst einfach und robust erfolgen, da vor allem dessen Passivierung und Funktionstüchtigkeit im Fokus der durchgeführten Tests stand.

8.1 Verkapselung und Aufbau des Drucksensors

Für den Biostabilitätstest wird ein kapazitiver Drucksensor mit integrierter Schaltkondensator-Schaltung verwendet (Abbildung 73 a). Die Schaltkondensator-Schaltung (*switched-capacitor*) wertet die Differenz zwischen der Kapazität einer Referenz-Druckdose und einer Mess-Druckdose aus. Dies ermöglicht es Störeinflüsse wie Streukapazitäten gezielt zu minimieren [177]. Die ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ dicke Polysilizium-Membran der Referenz-Druckdose ist mit einer mikrometerdicken Oxidschicht sowie mit der für den ganzen Sensor verwendeten Standardpassivierung aus 750 nm Siliziumoxid und 500 nm Siliziumnitrid beschichtet (Abbildung 73 b). Die Membran der Mess-Druckdose ist hingegen nur mit einer ca. 100 nm dicken Siliziumnitridschicht bedeckt. Durch den großen Membrandickenunterschied ist die Durchbiegung der

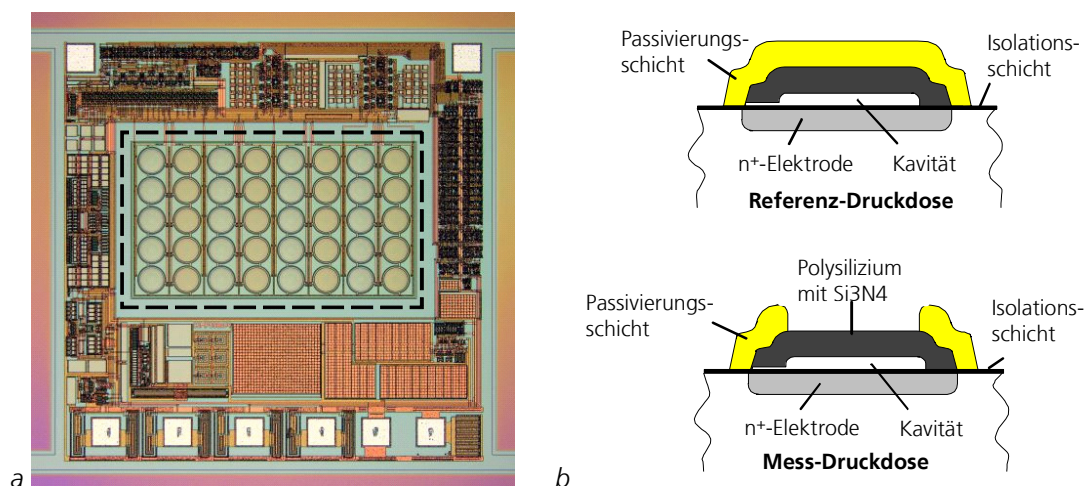


Abbildung 73 a) Drucksensorchip des Fraunhofer IMS mit integrierter CMOS Schaltkondensator-Schaltung und einer Kantenlänge von $1,8\text{ mm}$. Der markierte Bereich stellt ein Array von Druckdosen mit einem Durchmesser von ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ dar. b) Schematischer Querschnitt der im Array (b) verwendeten Referenz- und Mess-Druckdosen.

Referenz-Druckdose im Vergleich zur Mess-Druckdose minimal (siehe auch Kapitel 5.2.5).

Für die Lagerung des Drucksensorschips im Autoklaven und der anschließenden Charakterisierung des Sensors ist es nötig, diesen zur elektrischen Kontaktierung in einem Gehäuse oder auf einer Platine aufzubauen. Erste Tests im Autoklaven bei 120°C zeigten, dass FR4-Leiterplatten nicht stabil sind und nur Keramikgehäuse mit vergoldeten Kontakten in Frage kommen. Als Die-Bond wurde Glaslot ausgewählt, da dieses im Vergleich zu Epoxid eine sehr hohe Temperaturstabilität, einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine geringe Wasseraufnahme besitzt. Dies ist für die spätere ALD-Beschichtung vorteilhaft und verringert den thermischen Stress für den Sensor. Für die Kontaktierung der Bondpads wurde aufgrund seiner chemischen Stabilität Bonddraht aus Gold verwendet. Der so in einem keramischen DIL8-Gehäuse aufgebaute Sensor wurde per ALD bei einer Temperatur von 300°C mit 50nm Al_2O_3 und 50nm Ta_2O_5 beschichtet¹. Als Precursor wurde für Al_2O_3 Trimethylaluminium (TMA) und Wasser und für Ta_2O_5 Tantalum-Ethoxide und Wasser verwendet. Die ALD-Schichten bedecken aufgrund ihrer exzellenten Konformität neben dem Sensor auch die Bonddrähte sowie das gesamte Gehäuse. Aluminiumoxid ist das Material, dass sich aufgrund der sehr hohen Reaktivität von TMA am besten per ALD abscheiden lässt [101]. Es dient daher vor allem dazu, eine wohl definierte Oberfläche für die Abscheidung von Tantalpentoxid zu schaffen, um damit die beim Pinholetest festgestellten Defekte möglichst zu vermeiden (Kapitel 7.3.4).

8.2 Beschleunigte Alterung der Drucksensoren

Zur beschleunigten Alterung werden die Drucksensoren im Autoklaven mit PBS gelagert (Kapitel 6.1.2). Dabei ist zu beachten, dass nicht nur die erhöhte Temperatur, sondern auch der erhöhte Druck, insbesondere bei den Druckdosen, zu einer verstärkten Degradation beiträgt.

8.2.1 Drucksensoren mit und ohne zusätzlicher ALD-Passivierung

Abbildung 74 zeigt Mikrofotografien von Drucksensoren mit Standardpassivierung und Drucksensoren mit zusätzlicher Verkapselung aus Aluminiumoxid und Tantalpentoxid (siehe vorherigen Abschnitt). Die Aluminium-bondpads des Sensors mit

¹ Die Beschichtung wurde freundlicherweise von Picosun durchgeführt.

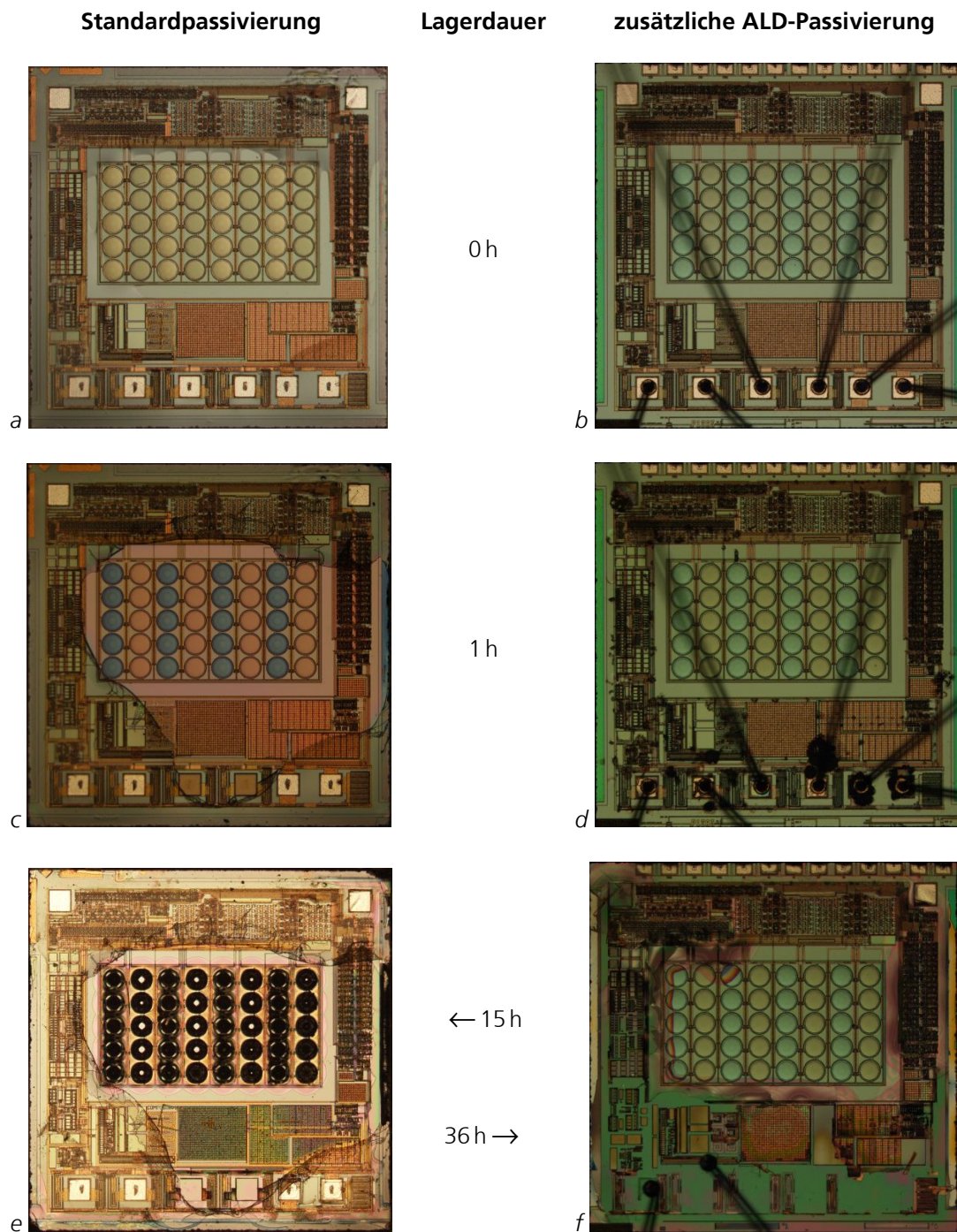


Abbildung 74 Mikrofotografien von Drucksensorchips mit Standardpassivierung (linke Spalte) und zusätzlicher Aluminiumoxid-Tantalpentoxid-Verkapselung (rechte Spalte). Die Aluminium-Bondpads des Chips mit Standardpassivierung wurden fast alle großflächig mit Silikon geschützt. Die Drucksensorchips sind vor der Lagerung (a, b), nach einstündiger (c, d) und nach 15- bzw. 36-stündiger Lagerung (e, f) in PBS bei einer Temperatur von 150 °C zu sehen.

Standardpassivierung wurden nahezu alle mit einer Silikonschicht vor Korrosion geschützt. Durch die einstündige Lagerung bei einer Temperatur von 150 °C sind bei

dem standardpassivierten Chip ein durch Korrosion deutlich verfärbtes Drucksensorarray sowie die vollständige Korrosion der beiden ungeschützten Bondpads zu erkennen. Nach 15 Stunden ist das Drucksensorarray vollständig aufgelöst und der Chip ist stark geschädigt. Der Sensor mit zusätzlicher ALD-Beschichtung zeigt nach einer Stunde Korrosionserscheinungen an den mit Golddraht kontaktierten Pads und nach 36 Stunden eine, von diesen ausgehende, starke Korrosion des Chips. Die Druckdosen und die nicht kontaktierten Pads bleiben hingegen fast alle unbeschädigt.

Die Korrosion des standardpassivierten Sensors entspricht den bei der Untersuchung von Siliziumnitrid und Siliziumoxid gewonnenen Ergebnissen (Kapitel 7.2.3 und 7.2.4). Die Korrosion der kontaktierten Bondpads des mit ALD verkapselten Sensors untergräbt hingegen die passivierende Wirkung der Tantalpentoxidschicht. Verursacht wird dies voraussichtlich durch eine lückenhafte Passivierung des Übergangs zwischen Golddraht und Aluminiumpad. Die Verbindung von Gold mit Aluminium bildet bei Elektrolytkontakt ein galvanisches Element, das die Korrosion des Aluminiums stark beschleunigt.

Die Untersuchung des Schliffs eines Goldbonds mit dem REM zeigt die gute Konformität der per ALD aufgetragenen Schichten (Abbildung 75). Aufgrund der durch das Schleifen verursachten Ausbrüche und der nicht planaren Oberfläche des Bonds, konnten anhand der REM-Aufnahmen keine Rückschlüsse auf Defekte gezogen werden, die die starke Korrosion der Pads verursacht haben.

Verhindert werden konnte die Korrosion schließlich mit einer Silikonverkapselung der kontaktierten Bondpads. Diese erfolgte mit dem Silikon Med-6015 von Nusil. Auf eine vorherige Plasmabehandlung der Tantalpentoxidoberfläche wurde aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Adhäsionstests verzichtet (Kapitel 7.4.4).

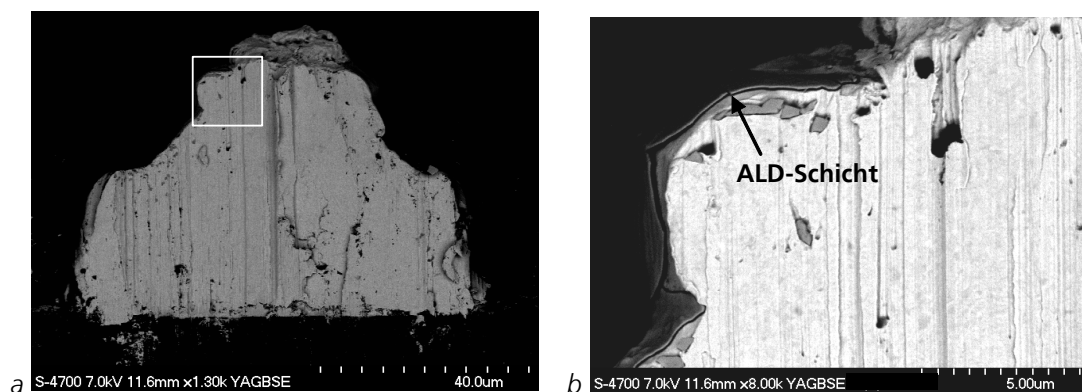


Abbildung 75 REM-Aufnahme des Schliffs eines per ALD mit 50 nm Aluminiumoxid und 50 nm Tantalpentoxid beschichteten Golddrahtbonds. Bild b zeigt den in Bild a markierten Bereich.

8.2.2 Alterung und Charakterisierung der Sensoren

Drucksensoren mit Standardpassivierung wurden, wie in Abschnitt 8.1 beschrieben, aufgebaut und per ALD beschichtet. Die kontaktierten Chip-Pads wurden zum verbesserten Korrosionsschutz zusätzlich mit Silikon verkapselt (Abschnitt 8.2). Die beschleunigte Alterung der Drucksensoren erfolgte durch Lagerung im Autoklaven mit PBS bei einer Temperatur von 120°C (entspricht 2 bar Dampfdruck) oder 150°C (entspricht 4,8 bar Dampfdruck). Vor und nach den Lagerungen im Autoklaven wurden die Drucksensoren charakterisiert. Dazu wurden die Sensoren in einer Druckbombe mit Ausleseschaltung montiert, die über einen Klimaschrank temperiert und deren Luftdruck über einen Druckkalibrator geregelt wurde. Der Luftdruck und die Temperatur in der Druckbombe wurden von einem Referenzdrucksensor und Platinwiderständen erfasst. Durch die Steuerung des Messaufbaus und die Datenerfassung mit einem PC wurden gezielt Druckwerte zwischen 780 hPa und 1380 hPa sowie Temperaturen von 19 bis 43°C angefahren und jeweils der Mittelwert von 300 Sensorwerten erfasst. Der genannte Druck- und Temperaturbereich deckt die in Innenräumen und im menschlichen Körper vorkommenden Werte ab.

Die Drucksensoren liefern analoge Ausgangswerte für Druck und Temperatur, die von einem IC der Ausleseschaltung in der Druckbombe in digitale Zählwerte umgewandelt werden. Diese Zählwerte für Druck (z_P) und Temperatur (z_T) des Sensors werden dann für dessen Kalibration mit der Methode der kleinsten Quadrate anhand folgendem Kalibrations-Polynom P_K an den Referenzdruck angenähert:

$$P_K = \sum_{i=0}^4 \left[z_P^i \sum_{j=0}^2 a_{i,j} z_T^j \right], \quad (30)$$

wobei a die Koeffizienten des Polynoms sind.

Die Druckzählwerte für die Kalibration eines Sensors sind in Abhängigkeit des Referenzdrucks und der Temperatur für den gewählten Messbereich in Abbildung 76 dargestellt. Die letzte Messung bei 25°C dient dabei dazu die Hysterese des Sensors zu untersuchen. Vor der ersten Lagerung eines jeden Sensors wurde diese Charakterisierung durchgeführt, um das Kalibrations-Polynom zu bestimmen. Durch die Charakterisierung nach einer Lagerung im Autoklaven kann mit dem Kalibrations-Polynom schließlich die Abweichung des Sensors vom Referenzdruck berechnet werden.

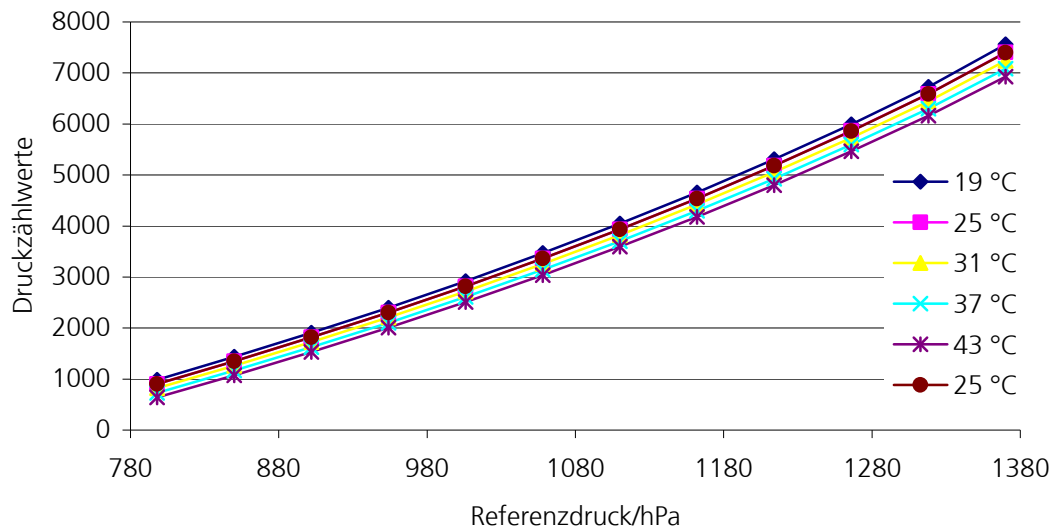


Abbildung 76 Typischer Verlauf der Druckzählwerte z_p für einen Drucksensor in Abhängigkeit der Temperatur und des Referenzdrucks. Die zweite Messung bei 25 °C dient zur Untersuchung der Hysterese.

Zum Vergleich der Sensoren wurde dieser Messfehler anhand der mittleren Abweichung vom Referenzdruck für die Charakterisierung bei 25, 37 und der abschließenden 25 °C-Messung ermittelt. Weiterhin erfolgte zur Detektion von Korrosion eine Inspektion der Drucksensoren mit dem optischen Mikroskop sowie mit dem REM.

8.2.3 Ergebnisse der Alterung bei 120 °C

Die Ergebnisse der Alterung bei 120 °C sind in Tabelle 23 dargestellt. Zu Beginn des Biostabilitätstests zeigten alle Sensoren einen sehr geringen Messfehler von unter 1 hPa. Sensor3 ging aufgrund eines schon zu Beginn vorhandenen Risses bereits nach der ersten Lagerung (135h) defekt. Bei den anderen Sensoren vergrößerte sich der Messfehler auf 11 bis 25 hPa. Dabei war zu beobachten, dass die Vergrößerung des Messfehlers ausnahmslos auf höhere Druckzählwerte zurückzuführen ist, welche wiederum durch eine Erhöhung der Druckdosenkapazität verursacht werden. Die Änderung der Druckdosenkapazität kann indes vielfältige Gründe haben. Möglich sind unter anderem Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Druckdosen-Membran durch Kriechen, Korrosion oder der Diffusion von Feuchte sowie durch Temperatur oder Feuchte bedingte Veränderungen des Glaslots (Abschnitt 8.1), die mechanischen Stress auf den Drucksensor ausüben.

Lagerdauer /h	Sensor	Drucksensor 1	Drucksensor 2	Drucksensor 3	Drucksensor 4
0	Funktion Beschädigung Messfehler/hPa	funktionsfähig - 0,2	funktionsfähig - 0,2	funktionsfähig Mess-Druckdosen mit Riss 0,7	funktionsfähig - 0,3
135	Funktion Korrosion Messfehler/hPa	funktionsfähig Chiprand, Bondpad 25	funktionsfähig - 11	defekt Mess-Druckdosen mit Riss	funktionsfähig Chiprand 22
245	Funktion Korrosion Messfehler/hPa	funktionsfähig Chiprand, Bondpads 29	funktionsfähig - 5,8	defekt Mess-Druckdosen m. Riss, Referenz- Druckdosen	funktionsfähig Chiprand, Referenz- Druckdose 43
382	Funktion Korrosion Messfehler/hPa	defekt Chiprand, Bondpads	funktionsfähig Chiprand 6,6	defekt Mess-Druckdosen m. Riss, Referenz- Druckdosen	funktionsfähig Chiprand, Referenz- Druckdosen 39
442	Funktion Korrosion Messfehler/hPa	defekt Chiprand, Bondpads	funktionsfähig Chiprand 5,7	defekt Ausdehnung auf viele Druckdosen	defekt Chip

Tabelle 23 Funktion, Zustand und mittlerer Messfehler der Drucksensoren in Abhängigkeit der Lagerdauer im Autoklaven bei einer Temperatur von 120 °C.

Korrosion trat bei den Sensoren vor allem am Chiprand und an den Druckdosen auf. Durch das Sägen der Wafer weisen die Chipränder teilweise starke Inhomogenitäten und Ablagerungen von Sägeschlamm auf, so dass die Verkapselung hier besonders kritisch ist. Die Korrosion der Referenz-Druckdosen erfolgte an der Kante der Standardpassivierung, da dort die mechanischen Spannungen besonders groß sind (siehe Abschnitt 8.2.4). Die Mess-Druckdosen zeigten hingegen nur bei bereits zu Beginn vorhandenen Defekten Korrosionserscheinungen (Drucksensor 3). Da zwei der vier Sensoren keine Korrosion an den Druckdosen zeigten und auch bei den korrodierten Sensoren immer nur ein Teil des Druckdosen-Arrays betroffen war, kann die Ursache der Korrosion nicht direkt mit den Materialeigenschaften der Passivierung zusammenhängen. Es ist eher davon auszugehen, dass der Dampfdruck im Autoklaven die Druckdosen mechanisch belastet und so die Korrosion an vorhandenen Defekten beschleunigt (Spannungs-Riss-Korrosion [79]). Weiterhin können bei der ALD-Beschichtung auf dem Sensor befindliche Partikel eingeschlossen worden sein. Diese Einschlüsse können den mechanischen Stress bei Belastung stark erhöhen und so zu Defekten in der Schicht führen.

Durch die weitere Lagerung vergrößerte sich der Messfehler, der an den Druckdosen korrodierenden Sensoren, auf bis zu 43 hPa. Drucksensor 2 zeigte nach

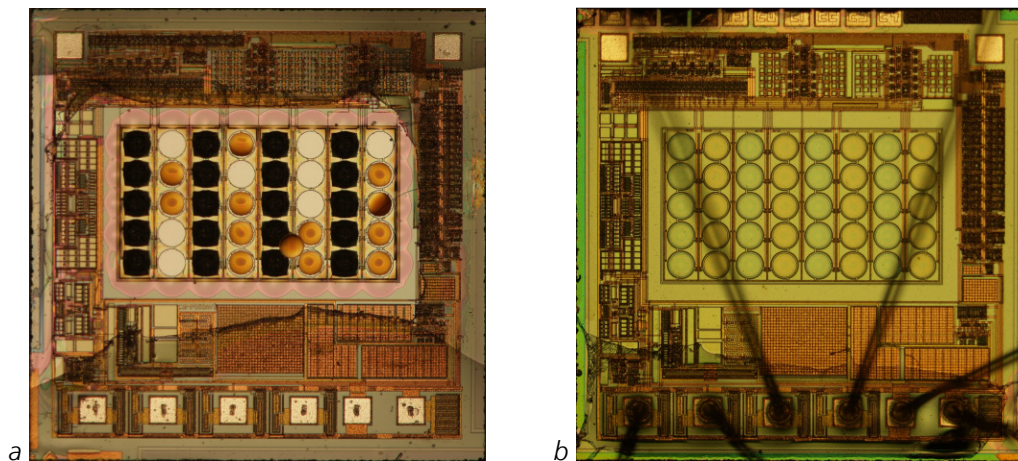


Abbildung 77 Mikrofotografie eines standardpassivierten Drucksensors (a) nach 135 h und des Drucksensors 2 mit zusätzlicher ALD-Beschichtung nach 442 h Lagerung im Autoklaven bei einer Temperatur von 120 °C. Der Bereich der Bondpads des Drucksensors in Bild a wurde großflächig mit Silikon verkapselt. Bei Drucksensor 2 wurde der Bereich mit den sechs Golddrahtbonds mit Silikon verkapselt.

einer Lagerdauer von über 442 Stunden nur am Chiprand Korrosionserscheinungen (Abbildung 77 b). Dadurch blieb sein Messfehler mit ca. 6 hPa sehr gering. Ein unpassivierter Drucksensor ist hingegen schon nach einer Lagerdauer von 135 h, insbesondere im Bereich der Druckdosen, nahezu vollständig korrodiert (Abbildung 77 a). Die Lagerdauer von 442 Stunden entspricht bei 37 °C und einer beispielhaften Aktivierungsenergie von 0,7 eV einer Lebensdauer von über 10 Jahren (Abschnitt 4.4.5).

8.2.4 Ergebnisse der Alterung bei 150 °C

Die beschleunigte Alterung bei einer Temperatur von 150 °C führte nach einer Lagerdauer von sechs Stunden bei allen vier Sensoren zu einer Korrosion der Druckdosen (Tabelle 24). Die Messfehler der Sensoren stiegen dadurch von Werten unter 1 hPa auf bis zu 74 hPa an. Die korrodierenden Druckdosen waren überwiegend Referenz-Druckdosen, aber auch Mess-Druckdosen waren betroffen. Die Korrosion startete, wie bei der Alterung bei 120 °C (Abschnitt 8.2.3), jeweils am Rand der Druckdosen. Die von Korrosion betroffenen Bereiche lassen sich mit dem optischen Mikroskop gut an den auf Interferenzeffekten beruhenden Verfärbungen der Druckdosen erkennen (Abbildung 78 a, Abbildung 79 a). Denn die Interferenzeffekte kommen wiederum durch eine Veränderung des Aufbaus der Passivierungsschichten über der Poly-Siliziummembran zustande.

Lagerdauer /h	Sensor	Drucksensor 5	Drucksensor 6	Drucksensor 7	Drucksensor 8
0	Funktion Beschädigung Messfehler/hPa	funktioniert - 0,3	funktioniert Mess-Druckdosen mit Riss 0,2	funktioniert - 0,3	funktioniert - 0,8
6	Funktion Korrosion Messfehler/hPa	funktioniert Chiprand, Referenz- und Mess-Druckdose 39	defekt Chiprand, Referenz- und Mess-Druckdosen	funktioniert Referenz- Druckdosen 65	Referenz- Druckdosen 74
22	Funktion Korrosion Messfehler/hPa	funktioniert Chiprand, Referenz- und Mess-Druckdose 68		funktioniert Chiprand, Referenz- Druckdosen 67	defekt Chiprand, Referenz- Druckdosen

Tabelle 24 Funktion, Zustand und mittlerer Messfehler der Drucksensoren in Abhängigkeit der Lagerdauer im Autoklaven bei einer Temperatur von 150 °C.

Die REM-Analyse einer korrodierenden Referenz-Druckdose zeigt, dass die Korrosion von einem Riss der Tantalpentoxidschicht in dem die Druckdose umgebenden Graben verursacht wurde (Abbildung 78 d). Durch den Riss war Elektrolyt eingedrungen, der die 50 nm starke Aluminiumoxidschicht sowie die Siliziumnitridpassivierung im Bereich des Grabens aufgelöst hat. Dies hat zur Entstehung der zu sehenden Hohlräume geführt. Die in Abbildung 78 a zu sehenden optischen Verfärbungen markieren den Bereich, in dem es zu einer Auflösung der Aluminiumoxidschicht und zu einer möglichen Korrosion des Siliziumnitrids gekommen ist. Die 50 nm starke Tantalpentoxidschicht zeigt hingegen keinerlei Anzeichen von Korrosion.

Die Korrosion an den Referenz-Druckdosen ist bei allen vier untersuchten Sensoren aufgetreten (Tabelle 24). Jedoch waren, abgesehen von Drucksensor 6, höchstens sieben der 20 Referenz-Druckdosen des Drucksensors betroffen. Dies unterstützt zusammen mit der großen Anzahl der im Graben gefangenen Partikel (möglicherweise Sägeschlamm, Abbildung 78 b) die These, dass der Riss nicht auf unzureichenden Materialeigenschaften der ALD-Passivierung beruht. Es ist eher denkbar, dass die Partikel zu Fehlstellen in der ALD-Passivierung geführt haben. Durch den im Autoklaven herrschenden Dampfdruck von 480 kPa werden an der Kante des Grabens mechanische Spannungen erzeugt, die eine Fehlstelle in der Passivierung zu einem Riss ausweiten würden. Denkbar ist aber auch, dass die mit ALD beschichteten Partikel die mechanischen Spannungen verstärken und so zu einem Defekt der Schicht führen.

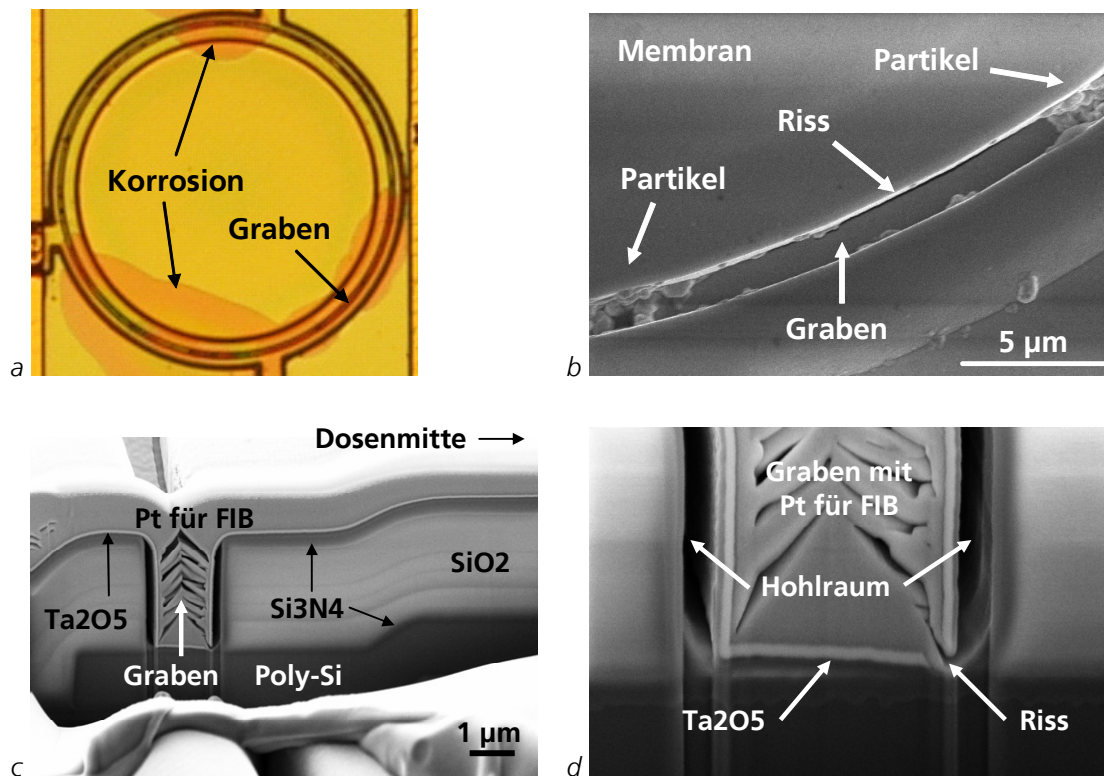


Abbildung 78 a) Mikrofotografie einer Referenz-Druckdose mit den für die Korrosion typischen Verfärbungen. b) REM-Aufnahme des Grabens am Rand der Druckdose c) REM-Aufnahme des durch den Graben geführten FIB-Schnitts. d) Vergrößerung des in c) gezeigten Grabens mit Riss der Tantalpentoxidschicht. Für den FIB-Schnitt wurde zuvor Platin auf die Probe gesputtert.

Die REM-Analyse der Mess-Druckdose zeigt, dass auch hier die Korrosion der Druckdose durch einen Riss in der Tantalpentoxidschicht verursacht wird (Abbildung 79c). Die Stelle des Risses befindet sich am Rand der Membran. Dort ist die mechanische Spannung bei einer Auslenkung der Membran maximal. Im Bereich des Risses wurde die Aluminiumoxid- und Siliziumnitridschicht von der Elektrolytlösung aufgelöst. Die Tantalpentoxidschicht ist hingegen unversehrt. Die Ätzfront ist sowohl in der Mikrofotografie wie auch in der REM-Aufnahme gut zu erkennen (Abbildung 79a,b). Sie begrenzt den Bereich in dem die Aluminiumoxidschicht geätzt wurde (Abbildung 79d). Die Siliziumnitridschicht ist an der Ätzfront unversehrt. Die zum Riss hin zunehmende Ätzung der Siliziumnitridschicht ist durch den in der Mikrofotografie zu sehenden Farbverlauf gekennzeichnet (Abbildung 79a).

Die Korrosion der Mess-Druckdosen wurde nur bei Drucksensor 5 und 6 beobachtet. Sie wiesen an einer bzw. fünf der 20 Mess-Druckdosen des Chips durch Korrosion verursachte Beschädigungen auf. Wie bei den Referenz-Druckdosen finden sich auch bei den Mess-Druckdosen im Bereich des Risses Partikel (Abbildung 79b).

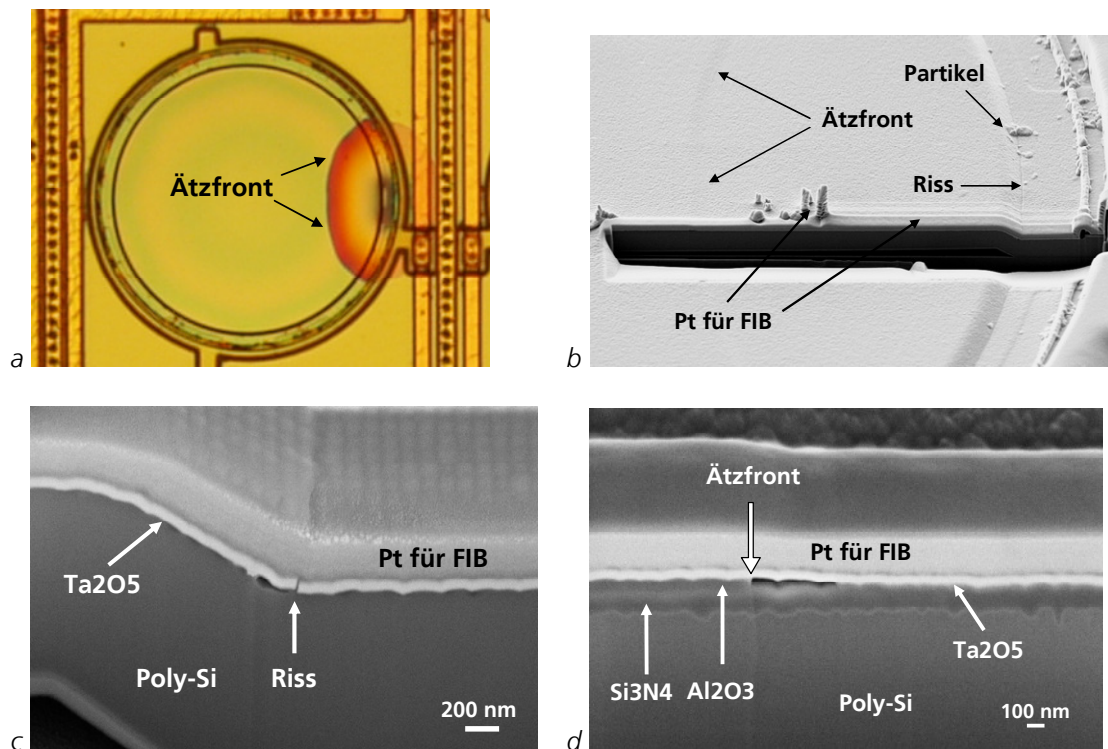


Abbildung 79 a) Mikrofotografie einer Mess-Druckdose mit den für die Korrosion typischen Verfärbungen. b) REM-Aufnahme des in a) gezeigten korrodierenden Bereichs der Druckdose mit durchgeführtem FIB-Schnitt. Entlang des Schnitts ist der für die Präparation abgeschiedene Platinsteg zu sehen. c) REM-Aufnahme des Risses in der Tantalpentoxidschicht. d) REM-Aufnahme der Ätzfront.

Daher ist auch für die Mess-Druckdosen, der bereits für die Referenz-Druckdosen beschriebene Fehlermechanismus als wahrscheinlich anzusehen.

8.3 FEM-Simulation der Druckdose

Um die Ursache der zuvor beschriebenen Defekte der Druckdosenpassivierung besser zu verstehen, wurden die in der Druckdose auftretenden mechanischen Spannungen mit der auf Finite-Elemente (FEM) basierenden Simulations-Software Comsol untersucht. Die Spannungen werden von dem bei der Lagerung im Autoklaven herrschenden Dampfdruck verursacht. Dieser beträgt bei der bei 120°C und 150°C durchgeführten Lagerung des Drucksensors 3 bzw. 5,8 bar.

Eine Skizze, die den Randbereich der für die Simulation verwendeten Druckdosengeometrie zeigt, ist in Abbildung 80 dargestellt. Die Randbedingungen für die Simulation bestehen aus der Rotationssymmetrie der Druckdose sowie einem festen

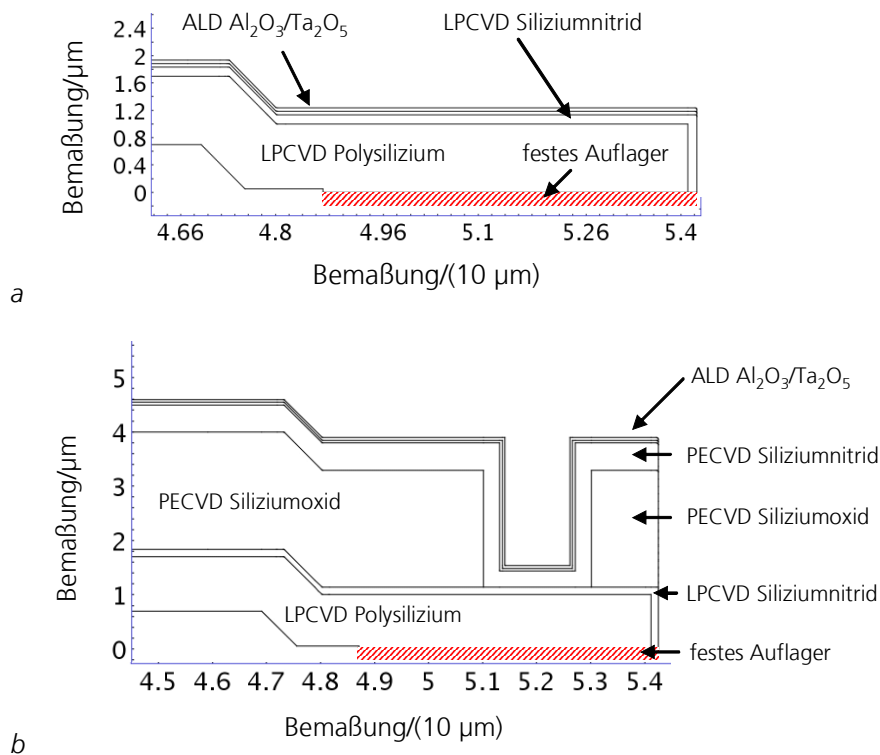


Abbildung 80 Die Skizzen zeigen den Randbereich des für die Simulation mit der Software Comsol verwendeten Aufbaus der rotationssymmetrischen Mess-Druckdose (a) und Referenz-Druckdose (b). Der Ursprung der horizontalen Bemaßung befindet sich jeweils in der Druckdosenmitte.

Auflager am Druckdosenrand. Tabelle 25 gibt eine Übersicht der für die Simulation verwendeten Materialparametern.

Abbildung 81 a zeigt den simulierten Verlauf der von Mises Spannung in der Mess-Druckdose für einen Druck von 1,5 bar¹. Das Spannungsmaximum befindet sich am Rand der Druckdose. Exakt an dieser Stelle wurde auch der Riss der Druckdosenpassivierung bei der Untersuchung mit dem REM festgestellt (Abbildung 79).

Die Simulation des Spannungsverlaufs der Referenz-Druckdose für einen Druck von 5,8 bar zeigt ein Maximum im Bereich des Druckdosenrands an der Grenzfläche zwischen LPCVD-Siliziumnitrid- und PECVD-Siliziumoxidschicht sowie ein Maximum in der linken unteren Ecke des Druckdosengrabs (Abbildung 81 b).

¹ Der Druck von 1,5 bar entspricht ungefähr dem Auflagedruck der Mess-Druckdose. Bei höherem Druck wäre daher zusätzlich die Kontaktmechanik der Membran zu berücksichtigen.

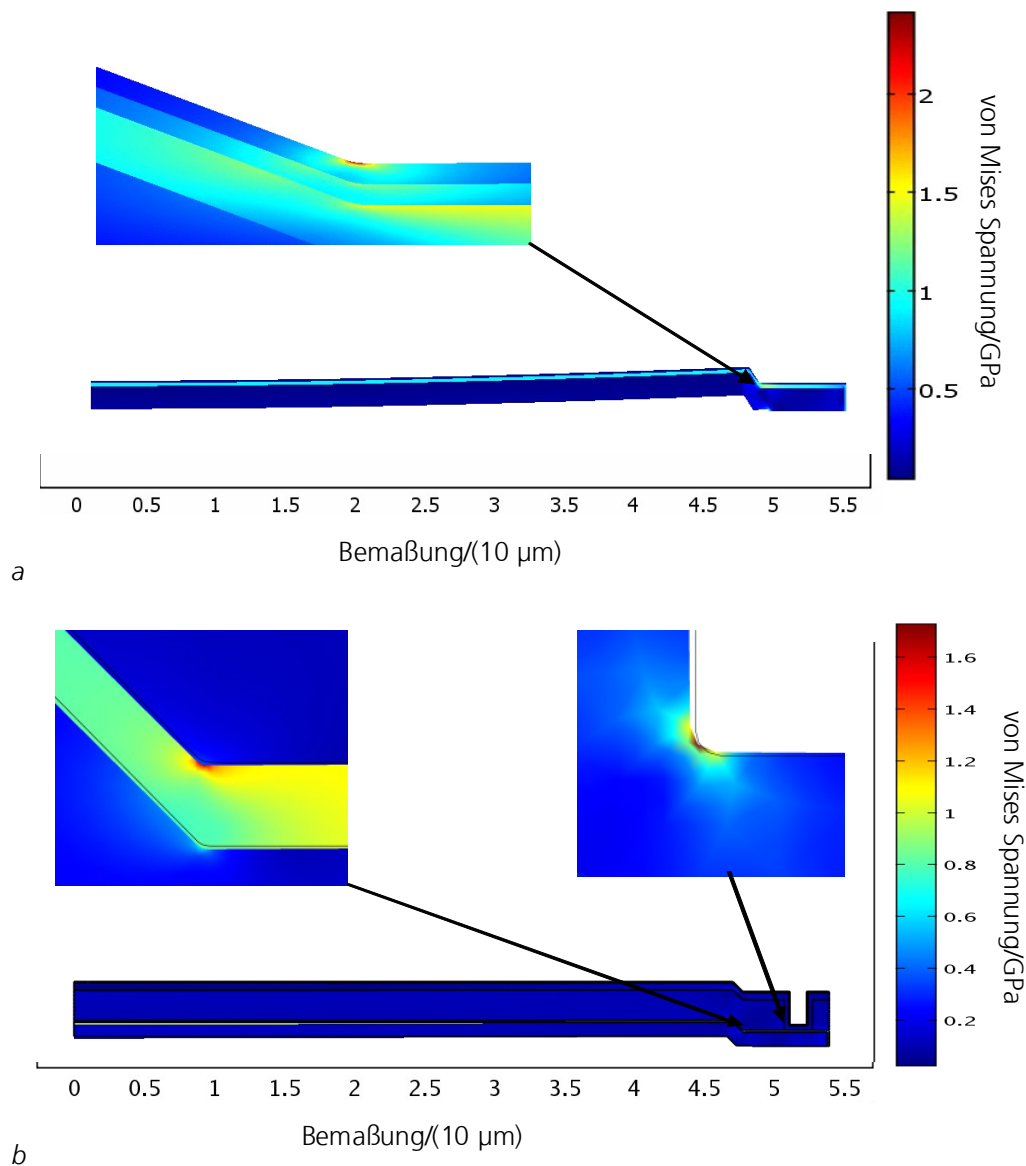


Abbildung 81 Die Simulation zeigt die mechanischen Spannungsmaxima der Mess-Druckdose (a) bei einem Druck von 1,5 bar (Auflagedruck der Mess-Druckdose) und der Referenz-Druckdose (b) bei einem Druck von 5,8 bar (entspricht 150 °C im Autoklaven).

Die Spannung im Druckdosengraben ist dabei stark von der Schichtspannung des PECVD-Siliziumoxids¹ abhängig. Das Spannungsmaximum im Druckdosengraben befindet sich somit auch an der Stelle, an der der Riss in der Passivierung der Referenz-Druckdosen detektiert wurde (Abbildung 78).

¹ So ergibt eine Schichtspannung von 0 MPa das beschriebene Spannungsmaximum im Druckdosengraben, während eine Schichtspannung von 100 MPa kein Maximum erkennen lässt.

Material	Abscheide-prozess	Schicht-dicke/nm	E-Modul /GPa	Poissonzahl	Schichtspannung/ MPa
Polysilizium	LPCVD	1000	169	0,22	100
Siliziumoxid	PECVD	2200	70	0,23	0
Siliziumnitrid	LPCVD	135	250	0,23	1000
Siliziumnitrid	PECVD	500	250	0,23	100
Aluminiumoxid	ALD	50	220	0,23	200
Tantalpentoxid	ALD	50	140	0,23	150

Tabelle 25 Übersicht zu den für den Aufbau der Druckdosen (Abbildung 80) verwendeten Materialien mit den für die Simulation verwendeten Parametern.

Die Simulationsergebnisse stützen somit die Aussage, dass die Defekte in der Passivierungsschicht der Druckdosen durch die mechanischen Spannungen mit verursacht wurden. Als alleinige Ursache können sie jedoch ausgeschlossen werden, da immer nur einzelne Druckdosen eines Arrays Korrosionserscheinungen zeigten.

8.4 Wirksamkeit der ALD-Beschichtung

Der per ALD aufgebraute Schichtstapel aus 50 nm Al_2O_3 und 50 nm Ta_2O_5 hat die Lebensdauer der Drucksensoren deutlich verlängert (Abbildung 77). Die sehr gute Biostabilität von Tantalpentoxid, die sich bei der vorhergehenden Prüfung des Materials gezeigt hat (Abschnitt 7.2.6), konnte bei der bei Temperaturen von 120 °C und 150 °C durchgeführten beschleunigten Alterung der Drucksensoren bestätigt werden. Es wurde bei keinem der untersuchten Drucksensoren eine Korrosion der Tantalpentoxidschicht festgestellt. Die beim Pinholetest festgestellten Defekte der Tantalpentoxidschicht (Abschnitt 7.3.4), konnten bei den untersuchten Drucksensoren nicht bestätigt werden. Diese Verbesserung kann wahrscheinlich auf die definierte Oberfläche, die mit der zuvor abgeschiedenen Aluminiumoxidschicht erreicht wurde, zurückgeführt werden.

Bei Rissen in der Tantalpentoxidschicht fand jedoch eine schnelle Ätzung der Aluminiumoxidschicht und der Siliziumnitridschicht des Drucksensors statt. Dies konnte bei den mit Golddraht kontaktierten Aluminiumpads (Abbildung 74 d, f), dem Chiprand (Abbildung 77 b), dem Graben der Referenz-Druckdosen (Abbildung 78) und dem Membranrand der Mess-Druckdosen (Abbildung 79) festgestellt werden.

Die Korrosion der kontaktierten Bondpads konnte mit einer zusätzlichen Silikonverkapselung der Pads bei fast allen Drucksensoren verhindert werden. Dies ist

im Einklang mit der durch den Adhäsionstest bestimmten guten Haftfestigkeit des Silikons auf Tantalpentoxid (Abschnitt 7.4.4).

Die Korrosion am Chiprand ist wahrscheinlich auf die durch den Sägevorgang bedingten starken Unregelmäßigkeiten des Substrats sowie die Ablagerung von Sägeschlamm zurückzuführen. Eine Verbesserung könnte hier durch die Vereinzelung des Wafers mit einem Laser sowie mit einer zusätzlichen Silikonverkapselung (zweite Verkapselungslage) des Chiprands erzielt werden.

Die Korrosion der Referenz- und Mess-Druckdosen wurde wahrscheinlich durch eine Kombination von Partikeln und mechanischen Spannungen verursacht (Abschnitt 8.2.4 und 8.3). Für die Referenz-Druckdosen lässt sich die Defektursache durch einen Verzicht auf den Druckdosengraben auf einfache Art und Weise beheben. Bei den Mess-Druckdosen kann voraussichtlich durch einen zusätzlichen Reinigungsschritt vor der ALD-Beschichtung eine Verbesserung erzielt werden. Dies zeigt, dass bei der Anwendung der Passivierung die jeweiligen Besonderheiten des zu beschichtenden Objekts berücksichtigt werden müssen.

Die Ergebnisse der mit Tantalpentoxid und Silikon verkapselten Drucksensoraufbauten sind jedoch sehr vielversprechend. So zeigt einer der bei 120°C im Autoklaven gelagerten Drucksensoren nach 442 h nur eine Abweichung von 6 hPa. Bei der im Körper herrschenden Temperatur von 37°C würde dies bei einer Aktivierungsenergie von 0,7 eV¹ einer Lebensdauer von mehr als 10 Jahren entsprechen. Dies bestätigt das Prinzip des neuen Verkapselungskonzepts für Mikroimplantate (Kapitel 5) und die anhand der Voruntersuchungen getroffene Auswahl der Verkapselungsmaterialien (Kapitel 7.6).

¹ Dieser Wert wird typischerweise für die Korrosion von Aluminium angenommen und liegt im unteren Bereich der für die Korrosion von keramischen Dünnschichten üblichen Aktivierungsenergien [36,93].

9 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit aufgestellte Hypothese für die erfolgreiche Verkapselung von Mikroimplantaten (Kapitel 2) beschreibt die Anforderungen, die Verkapselungsmaterialien mindestens erfüllen müssen:

1) *Sie müssen biokompatibel und biostabil sowie wasserdampfundurchlässig (hermetisch) sein.*

oder

2) *Sie müssen biokompatibel und biostabil sein sowie eine hydrolysestabile Verbindung zu dem darunter liegenden wasserdampfundurchlässigen Material aufweisen.*

Während Forderung 1 dem Stand der Technik entspricht (Eigenschaften eines Titan- oder Keramikgehäuses), ermöglicht Forderung 2 ein neues Verkapselungskonzept für Mikroimplantate (Kapitel 5). Denn sie erlaubt es, ein Polymer (nicht wasserdampfundurchlässig) mit wasserdampfundurchlässigen Materialien wie Keramiken und Metallen zu kombinieren. Das Polymer bietet dabei den nötigen mechanischen Schutz, um die Keramik- bzw. Metallschicht so dünn zu gestalten, dass die Verkapselung des Implantats weiterhin flexibel bleibt. Dies ermöglicht somit eine Abkehr von der voluminösen Verkapselung durch Titangehäuse hin zu einer flexiblen auf Dünnschichten basierenden Verkapselung, die der bei Mikroimplantaten möglichen Miniaturisierung Rechnung trägt. Besonders vorteilhaft erscheint es dabei eine *zweilagige Verkapselung* zu verwenden, die durch die Kombination von Anforderung 1 und 2 einen doppelten Schutz bietet.

Für die Prüfung von Materialien auf die in der Hypothese aufgestellten Anforderungen wurden verschiedene Testverfahren entwickelt (Kapitel 6). Ein Autoklav ermöglicht die beschleunigte Alterung und in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop eine Prüfung der Biostabilität. Die Leckstrommessung mit Pinholetest detektiert etwaige Defekte in der Passivierungsschicht und besitzt das Potential, diese bis zu einer Größe von 10 nm sicher zu erkennen. Defektfreie Keramiksichten erfüllen das in der Hypothese aufgestellte Kriterium der Wasserdampfundurchlässigkeit (Kapitel 7.6.). Der Adhäsionstest prüft die Haftfestigkeit

von Polymeren sowie die Hydrolysestabilität von im Autoklaven gealterten Klebeverbindungen. Der Verkapselungstestchip erlaubt es schließlich, die Passivierungseigenschaften der Materialien auf der für ASICs typischen Topographie zu untersuchen. Für die Prüfung der Materialien wurde die notwendige Biokompatibilität als Voraussetzung betrachtet.

Bei der Prüfung auf Biostabilität haben sich per ALD abgeschiedene 100 nm dünne Schichten aus Tantalpentoxid, ein 100 nm starkes Nanolaminat aus Al_2O_3 und ZrO_2 sowie Silikon als nahezu inert erwiesen. Die standardmäßig für die Passivierung von ICs verwendeten Materialien Siliziumoxid und Siliziumnitrid (Standardpassivierung) zeigen hingegen nicht die nötige Biostabilität (Kapitel 7.2.7.). Die Leckstrommessung mit Pinholetest bestätigte die prinzipielle Eignung der untersuchten ALD-Schichten und stellte bei mit der Standardpassivierung geschützten ASICs Defekte fest, die auf die nicht konforme Abscheidung des PECVD-Verfahrens zurückzuführen sind (Kapitel 7.3.5.). Mit dem Adhäsionstest wurde durch Zugversuche die Haftfestigkeit von Silikon auf Materialien wie Siliziumoxid, Siliziumnitrid, Tantalpentoxid, Aluminiumoxid, Polyimid und Gold untersucht. Dabei konnte mit einer Oberflächenbehandlung durch Sauerstoffplasma oder einer Oberflächenfunktionalisierung mit Hafniumchlorid oder Thiolen bei allen Materialien eine deutliche Steigerung der Haftfestigkeit erzielt werden. Die Haftung des Silikons erwies sich dabei als hydrolysestabil (Kapitel 7.4.8). Die Lebensdauer der standardpassivierten Verkapselungstestchips konnte durch eine zusätzliche Verkapselung aus Silikon, Tantalpentoxid oder dem Nanolaminat deutlich gesteigert werden (Kapitel 7.5.5).

Anhand der Tests wurde die Gültigkeit der Hypothese gezeigt. Die Passivierungen aus Silikon, Tantalpentoxid sowie dem Nanolaminat haben die Anforderungen der Hypothese für eine erfolgreiche Verkapselung erfüllt (Kapitel 7.6).

Die Verkapselung eines standardpassivierten Drucksensors mit Tantalpentoxid und Silikon bewirkte eine deutliche Steigerung der Biostabilität des Sensors. So wies der Drucksensor nach einer 442-stündigen Lagerung im Autoklaven bei einer Temperatur von 120 °C innerhalb seines Messbereichs von 600 hPa nur eine Abweichung von 6 hPa auf. Mit einer beispielhaften Aktivierungsenergie von 0,7 eV für die Degradation des Sensors, würde sich bei der Körpertemperatur von 37 °C eine Lebensdauer von mehr als zehn Jahren ergeben.

Dies verdeutlicht das große Potential des vorgestellten Verkapselungskonzepts und empfiehlt somit seine Erprobung an Mikroimplantaten.

10 Referenzen

- [1] Medical Electronics, "Cochleaimplantat." [Online]. Available: <http://www.medel.com/>. [Accessed: 25-Feb-2010].
- [2] Biotronik GmbH & Co.KG, "Herzschrittmacher." [Online]. Available: www.biotronik.de. [Accessed: 25-Feb-2010].
- [3] Medtronic, "Hirnstimulator." [Online]. Available: www.medtronic.com. [Accessed: 25-Feb-2010].
- [4] W. Mokwa, "MEMS technologies for epiretinal stimulation of the retina," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, p. S12–S16, 2004.
- [5] W. Mokwa, "Medical implants based on microsystems," *Measurement Science and Technology*, vol. 18, no. 5, p. R47–R57, May 2007.
- [6] Verichip, "RFID Chip." [Online]. Available: <http://home.iae.nl/users/lightnet/world/VERICHIP.JPG>. [Accessed: 25-Feb-2010].
- [7] CardiomEMS, "Aneurysma-Drucksensor." [Online]. Available: <http://www.cardiomems.com/images/endosys/endosure%20sensor.jpg>. [Accessed: 25-Feb-2010].
- [8] D. F. Williams, *Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986*, 1st ed. Elsevier Publishing Company, 1987.
- [9] E. Wintermantel and S.-W. Ha, *Medizintechnik – Life Science Engineering*. Springer, 2008.
- [10] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*, 2nd ed. Academic Press, 2004.
- [11] E. Wintermantel and S.-W. Ha, *Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen. Implantate für Medizin und Umwelt*, 2nd ed. Springer-Verlag GmbH, 2000.
- [12] R. Narayan, *Biomedical Materials*, 1st ed. Springer, Berlin, 2009.
- [13] "Biologische Beurteilung von Medizinprodukten Teil 5: Prüfungen auf in-vitro-Zytotoxizität (EN ISO 10993-5: 1999)." .
- [14] H. Lee, R. V. Bellamkonda, W. Sun, and M. E. Levenston, "Biomechanical analysis of silicon microelectrode-induced strain in the brain," *Journal of neural engineering*, vol. 2, pp. 81–89, 2005.
- [15] U. Urban et al., "Fully Implantable Blood Pressure System: Implantation Experiences," in *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7 - 12, 2009, Munich, Germany*, 2009, pp. 214–217.
- [16] N. Wiberg, E. Wiberg, and A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed. Gruyter, 2007.
- [17] M. Vogt and R. Hauptmann, "Plasma-deposited passivation layers for moisture and water protection," *Surface & coatings technology*, vol. 74, no. 1-3, pp. 676–681, 1995.
- [18] R. O. Fournier and J. J. Rowe, "The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures," *Am. Mineral*, vol. 62, no. 9-10, pp. 1052–1056, 1977.
- [19] T. Stieglitz, "Manufacturing, assembling and packaging of miniaturized neural implants," *Microsystem Technologies*, vol. 16, no. 5, pp. 723–734, May 2010.

- [20] O. Aquilina, "A brief history of cardiac pacing," *Images in Paediatric Cardiology*, vol. 27, pp. 17-81, 2006.
- [21] T. Lechleitner, M. Nagl, H. K. Pulker, and E. Hochmaier, "Barriereschichten für medizinische elektronische Implantate - Barrier coatings for medical electronic implants," *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 15, no. 5, pp. 241-244, 2003.
- [22] W. G. de Voogt, "Pacemaker leads: performance and progress," *The American Journal of Cardiology*, vol. 83, no. 5, Supplement 2, pp. 187-191, Mar. 1999.
- [23] A. Sharma, L. Rieth, P. Tathireddy, R. Harrison, and F. Solzbacher, "Long term in vitro stability of fully integrated wireless neural interfaces based on Utah slant electrode array," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 073702, 2010.
- [24] W. Mokwa, M. Goertz, C. Koch, I. Krisch, H. K. Trieu, and P. Walter, "Intraocular epiretinal prosthesis to restore vision in blind humans," in *Engineering in Medicine and Biology Society, 2008. EMBS 2008. 30th Annual International Conference of the IEEE*, 2008, pp. 5790-5793.
- [25] R. Traeger, "Nonhermeticity of polymeric lid sealants," *IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging*, vol. 13, no. 2, pp. 147-152, 1977.
- [26] B. H. Stark and K. Najafi, "A low-temperature thin-film electroplated metal vacuum package," *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 13, no. 2, pp. 147-157, 2004.
- [27] B. H. Stark and K. Najafi, "An ultra-thin hermetic package utilizing electroplated gold," in *Dig. 11th IEEE Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers' 01*, 2001, pp. 194-197.
- [28] J. Singh, R. A. Peck, and G. E. Loeb, "Development of BION (TM) Technology for Functional Electrical Stimulation: Hermetic Packaging," 2001.
- [29] L. Bowman and J. D. Meindl, "The packaging of implantable integrated sensors," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, pp. 248-255, 1986.
- [30] G. E. Loeb, R. A. Peck, W. H. Moore, and K. Hood, "BION (tm) system for distributed neural prosthetic interfaces," *Medical engineering & physics*, vol. 23, no. 1, pp. 9-18, 2001.
- [31] J. M. Maloney, S. A. Lipka, S. P. Baldwin, and I. MicroCHIPS, "In Vivo Biostability of CVD Silicon Oxide and Silicon Nitride Films," in *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS*, 2005, vol. 872, p. 279.
- [32] H. Hämmerle, K. Kobuch, K. Kohler, W. Nisch, H. Sachs, and M. Stelzle, "Biostability of micro-photodiode arrays for subretinal implantation," *Biomaterials*, vol. 23, no. 3, pp. 797-804, 2002.
- [33] J. P. Icenhower and P. M. Dove, "The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, no. 24, pp. 4193-4203, 2000.
- [34] M. Klause, U. Rothhaar, M. Bicker, and W. Ohling, "Dissolution of thin SiO₂-coatings - Characterization and evaluation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009.
- [35] S. F. Cogan, D. J. Edell, A. A. Guzelian, Y. P. Liu, and R. Edell, "Plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon carbide as an implantable dielectric coating," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 67, no. 3, pp. 856-867, 2003.
- [36] G. F. Eriksen and K. Dyrbye, "Protective coatings in harsh environments," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, pp. 55-57, 1996.
- [37] M. Rojahn, "Encapsulation of a retina implant," Doctoral Thesis, Stuttgart, 2003.

- [38] B. H. Stark, M. R. Dokmeci, and K. Najafi, "Improving corrosion-resistance of polysilicon using boron doping and self-induced galvanic bias," *Advanced Packaging, IEEE Transactions on*, vol. 26, no. 3, pp. 295-301, 2003.
- [39] C. M. A. Ashruf, P. J. French, P. M. Sarro, P. M. M. C. Bressers, and J. J. Kelly, "Electrochemical etch stop engineering for bulk micromachining," *Mechatronics*, vol. 8, no. 5, pp. 595-612, Aug. 1998.
- [40] K. D. Wise, D. J. Anderson, J. F. Hetke, D. R. Kipke, and K. Najafi, "Wireless implantable microsystems: high-density electronic interfaces to the nervous system," *Proceedings of the IEEE*, vol. 92, no. 1, pp. 76-97, 2004.
- [41] J.-M. Hsu, P. Tathireddy, L. Rieth, A. R. Normann, and F. Solzbacher, "Characterization of a-SiCx:H thin films as an encapsulation material for integrated silicon based neural interface devices," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 1, pp. 34-41, Nov. 2007.
- [42] S. Katayama, N. Akao, N. Hara, and K. Sugimoto, "Al₂O₃-Ta₂O₅-ZrO₂ Thin Film Having High Corrosion Resistance to Strong Acid and Alkali Solutions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 8, p. 286, 2005.
- [43] C. Christensen, R. de Reus, and S. Bouwstra, "Tantalum oxide thin films as protective coatings for sensors," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 9, pp. 113-118, 1999.
- [44] P. E. . Donaldson, "The stability of tantalum-pentoxide films in vivo," *Medical and Biological Engineering and Computing*, vol. 12, no. 1, pp. 131-135, 1974.
- [45] M. R. Dokmeci, J. A. Von Arx, and K. Najafi, "Accelerated Testing Of Anodically Bonded Glass-Silicon Packages In Salt Water," presented at the Transducers, Chicago, 1997, pp. 283-286.
- [46] X. Xiao et al., "In vitro and in vivo evaluation of ultrananocrystalline diamond for coating of implantable retinal microchips," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 77, no. 2, pp. 273-281, 2005.
- [47] D. Zhou and E. Greenbaum, *Implantable Neural Prostheses 1*. Springer, 2009.
- [48] P. E. K. Donaldson, "The essential role played by adhesion in the technology of neurological prostheses," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 16, no. 2, pp. 105-107, 1996.
- [49] P. Jourand, J. Coosemans, and R. Puers, "Evolution in Bladder Pressure Measuring Implants Developed at KU Leuven," in *XII Mediterranean Conference on Medical and Biological Engineering and Computing 2010*, 2010, pp. 517-520.
- [50] P. E. Donaldson and B. J. Aylett, "Aspects of silicone rubber as encapsulant for neurological prostheses. Part 2: Adhesion to binary oxides.," *Medical & biological engineering & computing*, vol. 33, no. 3, p. 289, 1995.
- [51] H. K. Trieu, M. Goertz, C. Koch, W. Mokwa, and P. Walter, "Implants for Epiretinal Stimulation of Retinitis Pigmentosa Patients," in *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7-12, 2009, Munich, Germany*, 2009, pp. 80-83.
- [52] K. W. Horch and G. S. Dhillon, "Neuroprosthetics - Theory and Practice: 2," World Scientific Pub Co, 2004, pp. 528-540.
- [53] Y. Yao, M. N. Gulari, B. Casey, J. A. Wiler, and K. D. Wise, "Silicon microelectrodes with flexible integrated cables for neural implant applications," in *Neural Engineering, 2007. CNE'07. 3rd International IEEE/EMBS Conference on*, 2007, pp. 398-401.

- [54] P. J. Chen, D. C. Rodger, S. Saati, M. S. Humayun, and Y. C. Tai, "Implantable parylene-based wireless intraocular pressure sensor," in *Proc. 21st IEEE Int. Conf. MEMS*, 2008, pp. 13–17.
- [55] E. M. Schmidt, J. S. McIntosh, and M. J. Bak, "Long-term implants of Parylene-C coated microelectrodes," *Medical and Biological Engineering and Computing*, vol. 26, no. 1, pp. 96–101, 1988.
- [56] A. D. DeHennis and K. D. Wise, "A fully integrated multisite pressure sensor for wireless arterial flow characterization," *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 15, no. 3, pp. 678–685, 2006.
- [57] J. Hsu, L. Rieth, R. A. Normann, P. Tathireddy, and F. Solzbacher, "Encapsulation of an Integrated Neural Interface Device With Parylene-C," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. 56, no. 1, pp. 23–29, 2009.
- [58] T. Schanze and U. Thomas, "An Implantable Epiretinal Vision Prosthesis for Retinitis Pigmentosa Patients," in *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7-12, 2009, Munich, Germany*, 2009, pp. 261–264.
- [59] B. Rubehn, C. Bosman, R. Oostenveld, P. Fries, and T. Stieglitz, "A MEMS-based flexible multichannel ECoG-electrode array," *Journal of Neural Engineering*, vol. 6, p. 036003, 2009.
- [60] S. A. Nikles, D. S. Pellinen, J. Kitagawa, R. M. Bradley, D. R. Kipke, and K. Najafi, "Long term in vitro monitoring of polyimide microprobe electrical properties," in *Engineering in Medicine and Biology Society, 2003. Proceedings of the 25th Annual International Conference of the IEEE*, 2003, vol. 4.
- [61] K. Najafi, "Packaging of implantable microsystems," *2007 IEEE Sensors*, pp. 58–63, 2007.
- [62] B. Rubehn and T. Stieglitz, "In vitro evaluation of the long-term stability of polyimide as a material for neural implants," *Biomaterials*, 2010.
- [63] M. Fonseca, M. G. Allen, J. Kroh, and J. White, "Flexible wireless passive pressure sensors for biomedical applications," in *Tech. Dig. Solid-State Sensor, Actuator, and Microsystems Workshop (Hilton Head 2006)*, 2006.
- [64] T. Zhang, R. W. Johnson, B. Farrell, and M. StLawrence, "The processing and assembly of liquid crystalline polymer printed circuits," in *PROCEEDINGS-SPIE THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING*, 2002, pp. 1–9.
- [65] X. Wang, J. Engel, and C. Liu, "Liquid crystal polymer (LCP) for MEMS: processes and applications," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, p. 628, 2003.
- [66] C. J. Lee, S. J. Oh, J. K. Song, and S. J. Kim, "Neural signal recording using microelectrode arrays fabricated on liquid crystal polymer material," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 24, no. 1-2, pp. 265–268, 2004.
- [67] E. Chow, A. Chlebowski, S. Chakraborty, W. Chappell, and P. Irazoqui, "Fully Wireless Implantable Cardiovascular Pressure Monitor Integrated with a Medical Stent.," *IEEE transactions on bio-medical engineering*, 2010.
- [68] E. Y. Chow and others, "Evaluation of Cardiovascular Stents as Antennas for Implantable Wireless Applications," *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, vol. 57, no. 10, pp. 2523–2532, 2009.
- [69] V. S. Sastri, E. Ghali, and M. Elboudjaini, *Corrosion prevention and protection: practical solutions*. Wiley, 2007.
- [70] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy," *Annals of biomedical engineering*, vol. 20, no. 3, pp. 289–305, 1992.

- [71] J. Pan, D. Thierry, and C. Leygraf, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application," *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 7-8, pp. 1143-1153, 1996.
- [72] B. Dolezel, L. Adamírová, P. Vondráček, and Z. Náprstek, "In vivo degradation of polymers: II. Change of mechanical properties and cross-link density in silicone rubber pacemaker lead insulations during long-term implantation in the human body," *Biomaterials*, vol. 10, no. 6, pp. 387-392, Aug. 1989.
- [73] K. Shimizu et al., "Time-dependent changes in the mechanical properties of zirconia ceramic," *Journal of biomedical materials research*, vol. 27, no. 6, pp. 729-734, 1993.
- [74] A. Andrews, M. Herrmann, M. Sephton, C. Machio, and A. Michaelis, "Electrochemical corrosion of solid and liquid phase sintered silicon carbide in acidic and alkaline environments," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 5, pp. 2127-2135, 2007.
- [75] Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, L. Argème, and L. Fedrizzi, "Electrochemical study of titanium nitride films obtained by reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 191, no. 2, pp. 305-316, Oct. 1990.
- [76] U. Sydow, M. Schneider, M. Herrmann, H. J. Kleebe, and A. Michaelis, "Electrochemical corrosion of silicon carbide ceramics," *Materials and Corrosion*, vol. 61, no. 8, pp. 657-664, 2010.
- [77] R. M. Souto, M. M. Laz, and R. L. Reis, "Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy," *Biomaterials*, vol. 24, no. 23, pp. 4213-4221, 2003.
- [78] A. Amirudin and D. Thieny, "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals," *Progress in organic coatings*, vol. 26, no. 1, pp. 1-28, 1995.
- [79] G. Schmitt, J. W. Schultze, F. Faßbender, G. Buß, H. Lüth, and M. J. Schöning, "Passivation and corrosion of microelectrode arrays," *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 21-22, pp. 3865-3883, 1999.
- [80] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. D. Groner, and S. M. George, "Ca test of Al₂O₃ gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 89, p. 031915, 2006.
- [81] R. Paetzold, A. Winnacker, D. Henseler, V. Cesari, and K. Heuser, "Permeation rate measurements by electrical analysis of calcium corrosion," *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, p. 5147, 2003.
- [82] P. Saint-Cast et al., "Relevant Pinhole Characterisation Methods for Dielectric Layers for Silicon Solar Cells — Fraunhofer ISE," presented at the 24th European Solar Energy Conference and Exhibition 2009, 2009.
- [83] Y. Zhang et al., "Fluorescent tags to visualize defects in Al₂O₃ thin films grown using atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 24, pp. 6794-6797, 2009.
- [84] D. Battistel, S. Daniele, G. Battaglin, and M. A. Baldo, "A simple electrochemical strategy for the characterisation of defects in alumina-coated metal substrates," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 11, pp. 2195-2198, 2009.
- [85] Y. Zhang, J. A. Bertrand, R. Yang, S. M. George, and Y. C. Lee, "Electroplating to visualize defects in Al₂O₃ thin films grown using atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 11, pp. 3269-3272, 2009.

- [86] J. Chae, B. H. Stark, and K. Najafi, "A micromachined Pirani gauge with dual heat sinks," *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 28, no. 4, pp. 619–625, 2005.
- [87] J. N. Sweet, D. W. Peterson, M. R. Tuck, M. J. Kelly, and T. R. Guillinger, "Evaluation of chip passivation and coatings using special purpose assembly test chips and porous silicon moisture detectors," in *Electronic Components and Technology Conference, 1991. Proceedings., 41st*, 1991, pp. 731–737.
- [88] J. N. Sweet, M. R. Tuck, D. W. Peterson, and D. W. Palmer, "Short and long loop manufacturing feedback using multi-sensor assembly test chip," in *Ninth IEEE/CHMT International Electronic Manufacturing Technology Symposium, 1990 Proceedings, 'Competitive Manufacturing for the Next Decade'. IEMT Symposium*, 1990, pp. 229–235.
- [89] P. R. Troyk, R. Frankovic, and J. E. Anderson, "Experimental techniques for electrical testing of microelectronics coatings," *IEEE TRANS. COMPONENTS HYBRIDS MANUF. TECHNOL.*, vol. 14, no. 2, pp. 428–435, 1991.
- [90] M. Kazemi et al., "A test microchip for evaluation of hermetic packaging technology for biomedical prosthetic implants," in *Proceedings of the 26th Annual International Conference of the IEEE EMBS*, San Francisco, 2004, pp. 4093–4095.
- [91] P. Tathireddy et al., "A multi-test platform to evaluate the barrier properties of electronic encapsulants for advanced medical implants," in *2009 59th Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, CA, USA, 2009, pp. 1856–1858.
- [92] P. M. Dove and D. A. Crerar, "Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor," *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 54, no. 4, pp. 955–969, 1990.
- [93] "Failure Mechanisms and Models for Semiconductor Devices, JEDEC Publication JEP122B, 2003."
- [94] W. Nelson, *Accelerated testing: statistical models, test plans, and data analyses*. Wiley New York, 1990.
- [95] C. M. Agrawal, D. Huang, J. P. Schmitz, and K. A. Athanasiou, "Elevated Temperature Degradation of a 50:50 Copolymer of PLA-PGA," *Tissue Engineering*, vol. 3, no. 4, pp. 345–352, Dec. 1997.
- [96] S. Takasaki and Y. Yamada, "Effects of temperature and aggressive anions on corrosion of carbon steel in potable water," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 1, pp. 240–247, 2007.
- [97] M. S. Cooper, "Investigation of Arrhenius acceleration factor for integrated circuit early life failure region with several failure mechanisms," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 28, no. 3, pp. 561–563, 2005.
- [98] M. Ritala and M. Leskela, "ATOMIC LAYER DEPOSITION," in *Handbook of Thin Film Materials*, 2002, p. 103.
- [99] J. W. Elam, D. Routkevitch, P. P. Mardilovich, and S. M. George, "Conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition," *Chem. Mater*, vol. 15, no. 18, pp. 3507–3517, 2003.
- [100] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, and S. M. George, "Low-temperature Al₂O₃ atomic layer deposition," *Chem. Mater*, vol. 16, no. 4, pp. 639–645, 2004.

- [101] R. L. Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process," *Journal of applied physics*, vol. 97, p. 121301, 2005.
- [102] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, M. Ritala, and M. Leskelä, "Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process," *Applied Surface Science*, vol. 161, no. 3-4, pp. 385–395, 2000.
- [103] K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, O. Kohan, T. Uustare, and V. Sammelselg, "Properties of tantalum oxide thin films grown by atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 260, no. 2, pp. 135–142, 1995.
- [104] D. M. Hausmann and R. G. Gordon, "Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 249, no. 1-2, pp. 251–261, 2003.
- [105] J. Robertson, "High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors," *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, p. 327, 2006.
- [106] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, p. 1363, 1994.
- [107] J. Meyer et al., "Al₂O₃/ZrO₂ Nanolaminates as Ultrahigh Gas-Diffusion Barriers-A Strategy for Reliable Encapsulation of Organic Electronics," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 18, pp. 1845–1849, 2009.
- [108] W. F. Gaertner, E. E. Hoppe, M. A. Omari, R. S. Sorbello, and C. R. Aita, "Zirconia-alumina nanolaminate for perforated pitting corrosion protection of stainless steel," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 22, p. 272, 2004.
- [109] R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä, T. Salo, J. Aromaa, and O. Forsen, "Atomic layer deposited thin films for corrosion protection," *Le Journal de Physique IV*, vol. 9, no. 8, 1999.
- [110] C. Hassler, R. P. von Metzen, P. Ruther, and T. Stieglitz, "Characterization of parylene C as an encapsulation material for implanted neural prostheses," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 93, no. 1, pp. 266–274, 2010.
- [111] T. Stieglitz, S. Kammer, K. P. Koch, S. Wien, and A. Robitzki, "Encapsulation of flexible biomedical microimplants with parylene C," in *Proceedings of 7th Annual Conference of the IFESS, Ljubljana, Slovenia, 2002*, pp. 231–233.
- [112] P. Peignot and K. Rhodes, "Choosing a silicone adhesive and treatment system," *Medical device technology*, vol. 15, no. 3, p. 22, 2004.
- [113] P. E. K. Donaldson, "Aspects of silicone rubber as encapsulant for neurological prostheses Part 4: Two-part rubbers," *Medical and Biological Engineering and Computing*, vol. 35, no. 3, pp. 283–286, 1997.
- [114] J. J. Kennan, Y. A. Peters, D. E. Swarthout, M. J. Owen, A. Namkanisorn, and M. K. Chaudhury, "Effect of saline exposure on the surface and bulk properties of medical grade silicone elastomers," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 36, no. 4, pp. 487–497, 1997.
- [115] P. E. K. Donaldson, "Aspects of silicone rubber as an encapsulant for neurological prostheses Part 1 Osmosis," *Medical and Biological Engineering and Computing*, vol. 29, no. 1, pp. 34-39, Jan. 1991.
- [116] M. H. Bao, "Micro mechanical transducers," Elsevier Amsterdam, Netherland, 2000, p. 33.

- [117] G. Alcala, P. Skeldon, G. E. Thompson, A. B. Mann, H. Habazaki, and K. Shimizu, "Mechanical properties of amorphous anodic alumina and tantalum films using nanoindentation," *Nanotechnology*, vol. 13, p. 451, 2002.
- [118] H. Rizkalla and S. T. Wellinghoff, "Inherent ductility in amorphous Ta₂O₅ films," *Journal of Materials Science*, vol. 19, no. 12, pp. 3895–3907, 1984.
- [119] Jinling Yang, J. Gaspar, and O. Paul, "Fracture Properties of LPCVD Silicon Nitride and Thermally Grown Silicon Oxide Thin Films From the Load-Deflection of Long Si₃N₄ and SiO₂/Si₃N₄ Diaphragms," *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 17, no. 5, pp. 1120–1134, 2008.
- [120] T. Yi and C. J. Kim, "Measurement of mechanical properties for MEMS materials," *Measurement Science and Technology*, vol. 10, p. 706, 1999.
- [121] H. D. Espinosa, B. C. Prorok, and M. Fischer, "A methodology for determining mechanical properties of freestanding thin films and MEMS materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 51, no. 1, pp. 47–67, Jan. 2003.
- [122] G. F. Cardinale and R. W. Tustison, "Fracture strength and biaxial modulus measurement of plasma silicon nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 207, no. 1–2, pp. 126–130, 1992.
- [123] K. D. Wise, "Wireless integrated microsystems: Wearable and implantable devices for improved health care," in *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, 2009. TRANSDUCERS 2009. International*, 2009, pp. 1–8.
- [124] S. Samaun, K. D. Wise, and J. B. Angell, "An IC Piezoresistive Pressure Sensor for Biomedical Instrumentation," *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, vol. 20, no. 2, pp. 101–109, 1973.
- [125] U. C. Hoppe et al., "Chronic monitoring of pulmonary artery pressure in patients with severe heart failure: multicentre experience of the monitoring Pulmonary Artery Pressure by Implantable device Responding to Ultrasonic Signal (PAPIRUS) II study," *Heart*, vol. 95, no. 13, p. 1091, 2009.
- [126] W. P. Eaton and J. H. Smith, "Micromachined pressure sensors: review and recent developments," *Smart Materials and Structures*, vol. 6, p. 530, 1997.
- [127] W. H. Chuang, R. K. Fetting, and R. Ghodssi, "An electrostatic actuator for fatigue testing of low-stress LPCVD silicon nitride thin films," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 121, no. 2, pp. 557–565, 2005.
- [128] F. Schneider, T. Fellner, J. Wilde, and U. Wallrabe, "Mechanical properties of silicones for MEMS," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, p. 065008, 2008.
- [129] S. Timoshenko and S. Woinowsky-Krieger, *Theory of plates and shells*. McGraw-Hill New York, 1959.
- [130] T. H. Nguyen and R. T. Foley, "The Chemical Nature of Aluminum Corrosion II. The Initial Dissolution Step," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, p. 27, 1982.
- [131] R. B. Martin, "The chemistry of aluminum as related to biology and medicine," *Clinical chemistry*, vol. 32, no. 10, p. 1797, 1986.
- [132] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices," *Anal. Chem*, vol. 75, no. 23, pp. 6544–6554, 2003.
- [133] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th ed. Oxford University Press, 2009.

- [134] W. L. Marshall and E. U. Franck, "Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars. New international formulation and its background," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 10, no. 2, pp. 295–304, 1981.
- [135] H. Galster, "pH-Messung," VCH, 1990, p. 55.
- [136] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry*. Springer, 1998.
- [137] J. F. Chambers, J. M. Stokes, and R. H. Stokes, "Conductances of Concentrated Aqueous Sodium and Potassium Chloride Solutions at 25°," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 60, no. 7, pp. 985–986, Jul. 1956.
- [138] S. K. Mukherjee, S. Kumar, P. K. Srivastava, and A. Kumar, "Effect of valency on material removal rate in electrochemical machining of aluminium," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 202, no. 1–3, pp. 398–401, 2008.
- [139] M. Nestoridi, D. Pletcher, J. A. Wharton, and R. J. . Wood, "Further studies of the anodic dissolution in sodium chloride electrolyte of aluminium alloys containing tin and gallium," *Journal of Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 895–898, 2009.
- [140] O. Guseva, P. Schmutz, T. Suter, and O. von Trzebiatowski, "Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 19, pp. 4514–4524, 2009.
- [141] S. Metz, A. Bertsch, P. Renaud, A. C. Technol, A. G. Dyconex, and S. Bassersdorf, "Partial release and detachment of microfabricated metal and polymer structures by anodic metal dissolution," *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 14, no. 2, pp. 383–391, 2005.
- [142] L. Pauling, *General chemistry*. Courier Dover Publications, 1988.
- [143] X. G. Zhang, *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Springer, 2001.
- [144] V. Lehmann, *The electrochemistry of silicon*. Wiley-VCH, 2002.
- [145] B. Parbhoo, L.-A. O'hare, and S. R. Leadley, "Fundamental aspects of adhesion technology in silicones," in *Surfaces, Chemistry and Applications*, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2002, pp. 677–709.
- [146] K. W. Allen, L. Greenwood, and W. C. Wake, "The Stability of Adhesive Bonding Between Silicone Rubber and Alumina for Neural Prostheses," *The Journal of Adhesion*, vol. 16, no. 1, pp. 61–76, 1983.
- [147] D. E. Packham, *Handbook of adhesion*. Wiley, 2005.
- [148] L. A. Zazzera, J. F. Evans, M. Deruelle, M. Tirrell, C. R. Kessel, and P. McKeown, "Bonding Organic Molecules to Hydrogen-Terminated Silicon Wafers," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, p. 2184, 1997.
- [149] C. A. Fustin et al., "Reactivity of Si-H and Si-vinyl end functionalized siloxanes toward PBT: A model system study," *Polymer Engineering and Science*, vol. 45, no. 8, pp. 1067–1072, 2005.
- [150] A. Franquet, M. Biesemans, H. Terryn, R. Willem, and J. Vereecken, "Study of the interaction of hydrolysed silane solutions with pre-treated aluminium substrates," *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, no. 4, pp. 172–175, 2006.
- [151] E. McCafferty and J. P. Wightman, "Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method," *Surface and Interface Analysis*, vol. 26, no. 8, pp. 549–564, Jul. 1998.
- [152] S. I. Raider, R. Flitsch, J. A. Aboaf, and W. A. Pliskin, "Surface Oxidation of Silicon Nitride Films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, no. 4, pp. 560–565, Apr. 1976.
- [153] M. Pritschow, "Titanitrid- und Titan-Schichten für die Nano-Elektromechnik," Stuttgart, 2007.

- [154] B. R. Strohmeier, "The effects of O₂ plasma treatments on the surface composition and wettability of cold-rolled aluminum foil," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, p. 3238, 1989.
- [155] S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg, and S. Gangopadhyay, "Studies on surface wettability of poly (dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength," *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 14, no. 3, pp. 590–597, 2005.
- [156] Y. Nakamura, Y. Suzuki, and Y. Watanabe, "Effect of oxygen plasma etching on adhesion between polyimide films and metal," *Thin Solid Films*, vol. 290-291, pp. 367-369, Dec. 1996.
- [157] K. Raiber, A. Terfort, C. Benndorf, N. Krings, and H. H. Strehblow, "Removal of self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold by plasma cleaning," *Surface Science*, vol. 595, no. 1-3, pp. 56–63, 2005.
- [158] H. Tsai, E. Hu, K. Perng, M. Chen, J. C. Wu, and Y. S. Chang, "Instability of gold oxide Au₂O₃," *Surface Science*, vol. 537, no. 1-3, p. L447–L450, 2003.
- [159] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology," *Chem. Rev*, vol. 105, no. 4, pp. 1103–1170, 2005.
- [160] I. Piwonski, J. Grobelny, M. Cichomski, G. Celichowski, and J. Rogowski, "Investigation of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers on Au (111) surface," *Applied Surface Science*, vol. 242, no. 1-2, pp. 147–153, 2005.
- [161] M. L. Jespersen, C. E. Inman, G. J. Kearns, E. W. Foster, and J. E. Hutchison, "Alkanephosphonates on hafnium-modified gold: A new class of self-assembled organic monolayers," *J. Am. Chem. Soc*, vol. 129, no. 10, pp. 2803–2807, 2007.
- [162] P. E. . Donaldson and E. Sayer, "A vacuum centrifuge for void-free potting of implantable hybrid microcircuits in silicone," *Medical and Biological Engineering and Computing*, vol. 13, no. 4, pp. 595–596, 1975.
- [163] K. L. Mittal and others, "Adhesion measurement of thin films," *Electrocomponent Science and Technology*, vol. 3, no. 1, p. 21, 1976.
- [164] W. van der Veer, P. de Rijke, M. Oetken, and W. Jansen, "Das Aluminium in der Verdrängungs- und Spannungsreihe der Metalle," *CHEMKON*, vol. 3, no. 4, pp. 177–183, 1996.
- [165] W. M. Paulson and R. P. Lorigan, "The effect of impurities on the corrosion of aluminum metallization," in *Reliability Physics Symposium, 1976. 14th Annual*, 1976, pp. 42–47.
- [166] A. G. Volkov, S. Paula, and D. W. Deamer, "Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers," *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, vol. 42, no. 2, pp. 153-160, May 1997.
- [167] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Second. Wiley & Sons, 1982.
- [168] A. T. Kuhn and C. Y. Chan, "pH changes at near-electrode surfaces," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 189–207, 1983.
- [169] J. Y. Chung and M. K. Chaudhury, "Soft and hard adhesion," *The Journal of Adhesion*, vol. 81, no. 10, pp. 1119–1145, 2005.
- [170] C. Robert et al., "Adhesive properties of silicone polymers on some typical optoelectronic substrates: influence of the network density," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 24, no. 1, pp. 55–68, 2004.

- [171] J. K. West, "Theoretical analysis of hydrolysis of polydimethylsiloxane (PDMS)," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 35, no. 4, pp. 505–511, 1997.
- [172] E. F. . Griessbach and R. G. Lehmann, "Degradation of polydimethylsiloxane fluids in the environment – a review," *Chemosphere*, vol. 38, no. 6, pp. 1461–1468, 1999.
- [173] M. Cypryk and Y. Apeloig, "Mechanism of the Acid-Catalyzed Si-O Bond Cleavage in Siloxanes and Siloxanols. A Theoretical Study," *Organometallics*, vol. 21, no. 11, pp. 2165–2175, 2002.
- [174] R. K. Ulrich, W. D. Brown, S. S. Ang, S. Yi, J. Sweet, and D. Peterson, "PECVD silicon and nitride postbond films for protecting bondpads, bonds and bondwires from corrosion failure," in *Electronic Components and Technology Conference, 1991. Proceedings., 41st*, 1991, pp. 738-744.
- [175] Y. T. Lee, "Semiconductor devices having a hydrogen diffusion barrier layer and methods of fabricating the same," *US Patent App. 10/093,557*, Mar. 2002.
- [176] G. T. Yu, "The proton diffusivity of amorphous tantalum oxide thin films," *physica status solidi (b)*, vol. 241, no. 1, pp. 108–113, 2004.
- [177] H. Dudaicevs, M. Kandler, Y. Manoli, W. Mokwa, and E. Spiegel, "Surface micromachined pressure sensors with integrated CMOS read-out electronics," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 43, no. 1-3, pp. 157–163, 1994.